

UNIVERSITE DE MONTPELLIER

FACULTE DES SCIENCES

T H E S E

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur d'Université (mention Physique)

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA DECORATION DE CRISTAUX IONIQUES
ET A L'EXAMEN, PAR TRANSMISSION ELECTRONIQUE,
DE L'ANTIMONIURE DE GALLIUM

par

Takashi NAGATANI

Ingénieur licencié de la Faculté de Technologie
Université de Nagoya, Japon.

Soutenue le 30 Juin 1966 devant la Commission d'Examen.

Jury : MM.	R. JOUTY	Président
	J. FALGUEIRETTES	} Assesseurs
	M. SAVELLI	
	C. CHALIN	Invité

— JUIN 1966 —



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547420_0004

UNIVERSITE DE MONTPELLIER

FACULTE DES SCIENCES

T H E S E

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur d'Université (mention Physique)

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA DECORATION DE CRISTAUX IONIQUES
ET A L'EXAMEN, PAR TRANSMISSION ELECTRONIQUE,
DE L'ANTIMONIURE DE GALLIUM

par

Takashi NAGATANI

Ingénieur licencié de la Faculté de Technologie

Université de Nagoya, Japon.

Soutenue le 30 Juin 1966 devant la Commission d'Examen.

Jury : MM.	R. JOUTY	Président
	J. FALGUEIRETTES	} Assesseurs
	M. SAVELLI	
	C. CHALIN	Invité

— JUIN 1966 —

LISTE DES PROFESSEURS

DOYEN : B. CHARLES

ASSESSEURS : R. JOUTY - J. FALGUEIRETTES

DOYEN HONORAIRE : P. MATHIAS

PROFESSEURS HONORAIRES :

R. JACQUES	E. TURRIERE	J. GRANIER
M. CASTERAS	J. SOULA	
E. CARRIERE	G. DENIZOT	

PROFESSEURS TITULAIRES :

M.	MOUSSERON	Chimie Organique
M. L.	EMBERGER	Botanique
M. Ch.	BOUHET	Physique
M. P.	MATHIAS	Zoologie et Biologie Générale
M. J. P.	ROIG	Physique
M. P.	CHATELAIN	Minéralogie et Cristallographie
Melle O.	TUZET	Zoologie
Melle G.	CAUQUIL	Chimie
M. G.	COUCHET	Mécanique supérieure
M. J.	SALVINIEN	Chimie Physique
Melle A.	M. VERGNOUX	Physique
M. J.	AVIAS	Géologie
M. P.	VIELES	Chimie
M. J.	RABINOVITCH	Physique (C. S. U. P.)
M. E.	KAHANE	Chimie Biologique
M. J. J.	MOREAU	Mécanique Rationnelle
M. B.	CHARLES	Mathématiques Pures
M. J.	MOTTE	Biologie Végétale
M. R.	JOUTY	Physique
M. P.	DUMONTET	Physique
M. R.	LEGENDRE	Zoologie
M. I.	ASSENMACHER	Physiologie Animale
M. A.	CASADEVALL	Chimie Organique
M. B.	PISTOULET ...	Physique
M. Ch.	ROUMIEU	Analyse Supérieure

M. A. POTIER	Chimie Minérale
M. R. LAFONT	Physique
M. R. JACQUIER	Chimie
M. J. FALGUEIRETTES	Minéralogie
Mme J. CHARLES	Mathématiques
M. P. CAILLON	Physique
M. J. ROUZAUD	Chimie
M. H. CHRISTOL	Chimie (E.N.S.I.)
M. Ch. SAUVAGE	Botanique
M. A. MARTINEAU	Mathématiques

PROFESSEURS SANS CHAIRE :

Mme M. L. de POUQUES	Botanique (C.S.U. P.)
M. P. MURAOUR	Géophysique Appliquée
Mme M. LAFON	Mathématiques
M. M. MATTAUER	Géologie
M. G. TOURNE	Chimie
M. L. EUZET	Zoologie (C.S.U. P.)
M. J. REMY	Géologie
Mme G. VERNET	Biologie Animale
M. H. ANDRILLAT	Astronomie
M. P. DEMANGEON	Géologie
M. A. BONNET	Botanique
M. M. SAVELLI	Physique
M. G. DELOUPY	Physique
M. L. GRAMBAST	Botanique
M. J. P. LAFON	Mathématiques
Mme Ch. DUBOUL-RAZAVET	Géologie (C.S.U. P.)
M. E. GROUBERT	Physique
Mme H. GUASTALLA	Biologie Physico-Chimique

MAITRES DE CONFERENCES :

M. A. STEINER	Psychophysiologie
M. G. LAMATY	Chimie
M. A. GAUFRES	Chimie
M. F. PROUST	Géologie
M. A. BASSOMPIERRE	Physique
M. R. MARTY	Physiologie Animale
M. M. MAURIN	Chimie
M. J. J. SOULIER	Chimie (C.S.U. P.)
M. J. PARIS	Biologie Animale (C.S.U. P.)
Melle A. BAILLETTE	Mathématiques (C.S.U. P.)
M. N. ROBY	Mathématiques (C.S.U. P.)

M. P. MOLINO	Mathématiques
Melle N. PIREYRE	Physiologie Végétale
M. L. CECCHI	Physique
M. F. DURAND	Chimie (C.S.U. P.)
M. G. BOUGNOT	Physique
M. Y. GUITTON	Physiologie Végétale (C.S.U. P.)
M. F. BOMBRE	Physique (C.S.U. P.)

CHARGES D'ENSEIGNEMENT :

M. M. LEFRANC	Mathématiques
M. A. STURER	Mathématiques

SECRETAIRE PRINCIPAL :

M. E. SIAU

A mes parents,

A ma femme,

A mon fils.

Ce travail a été fait au laboratoire de Microscopie Electronique de la Faculté des Sciences de Montpellier.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à M. le Doyen Charles de la Faculté des Sciences de Montpellier pour son accueil.

Qu'il me soit permis d'exprimer à M. Chalin, Recteur de l'Académie de Limoges, qui m'a reçu dans le laboratoire de Microscopie Electronique dont il avait la direction jusqu'en octobre 1965, ma profonde gratitude pour l'intérêt constant qu'il a pris à mes travaux.

M. le professeur Jouty m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Je prie M. le professeur M. Savelli, qui dirige actuellement le laboratoire de Microscopie Electronique, de croire à toute ma gratitude pour m'avoir dirigé sur ce sujet et aidé tout au long de ce travail.

Je remercie également M. le professeur Falgueirettes qui a accepté de faire partie de mon jury.

Mes remerciements vont à Mme Bougnot, chargée de recherche au C.N.R.S. , pour les fructueuses discussions que nous avons eues au cours de ce travail.

J'ai particulièrement apprécié la collaboration de MM. Arnal et Rossi pour leur aide efficace dans les réalisations techniques.

Je tiens également à remercier l'ensemble du personnel du Centre d'Etudes d'Electronique des Solides.

Mes remerciements s'adressent enfin à M. Delville, directeur de la Société Delviljem, pour l'aide qu'il m'a accordée.

Je tiens à remercier M. le professeur U. Shinohara, Recteur de l'Université de Nagoya, pour m'avoir autorisé à faire un si long stage en France.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à M. le professeur N. Takahashi, de l'Université de Yamanashi, qui m'a recommandé auprès de M. le professeur C. Chalin, et qui m'a aidé par de nombreux et précieux conseils lors de son séjour dans les laboratoires de M. le professeur J. J. Trillat.

Qu'il me soit permis d'exprimer aussi à M. le professeur Y. Sakaki, à M. le professeur S. Maruse et M. le professeur - assistant S. Uchiyama, de l'Université de Nagoya, ma profonde gratitude pour l'intérêt qu'ils ont pris à mes travaux et la bienveillance qu'ils m'ont toujours manifestée.

CHAPITRE I

I N T R O D U C T I O N

Nommé depuis janvier 1964 assistant associé au laboratoire de Microscopie Electronique de la Faculté des Sciences de Montpellier, j'ai été amené à effectuer des travaux de recherches dans deux directions bien distinctes.

- 1) La première a pour but d'abord d'acquérir la technique des décorations à l'or bien mises au point par Bassett et Trillat en ce qui concerne le chlorure de sodium et de l'appliquer ensuite au cas du bromure de potassium qui n'avait pas été systématiquement étudié à ce jour.

Dans cette première partie qui comprend quatre chapitres, je rappelle tout d'abord la méthode de décoration de surfaces à l'or, puis je donne successivement les résultats des examens de faces clivées à l'air ou sous vide, l'effet de l'attaque thermique sur de telles faces et enfin je montre comment j'ai obtenu des figures de croissance cristalline de K Br sur Na Cl.

- 2) La deuxième direction de mes travaux de recherches est relative à l'examen par transmission électronique directe de l'antimoniure de gallium. A ma connaissance, aucun travail n'a encore été publié sur ce sujet.

Cette partie comprend trois chapitres dont les deux premiers sont consacrés, d'une part à l'historique des différentes méthodes d'amincissement du cristal en vue de l'observation par transmission électronique et, d'autre part, à la description de la méthode expérimentale que j'ai mise au point pour obtenir des lames amincies de Ga Sb.

Dans le dernier chapitre, je donne quelques résultats d'examens obtenus sur le Ga Sb: lignes de dislocations, précipitation d'impuretés, plans de clivage et lignes de cassures faciles, défauts d'empilements, franges d'égaies épaisseurs, franges d'égaies inclinaison, moiré.

PREMIERE PARTIE

ETUDE DE SURFACE DE CRISTAUX IONIQUES

PAR LA TECHNIQUE DE DECORATION

CHAPITRE II

LA METHODE DE DECORATION DE SURFACE

II-1. GENERALITES

La connaissance précise et détaillée de la microgéométrie des surfaces cristallines, se révèle de plus en plus essentielle pour la compréhension de nombreux phénomènes physicochimiques tels que: l'adsorption, la nucléation, l'évaporation, la diffusion, l'épitaxie, la catalyse. De nombreux chercheurs ont montré en effet que les gradins atomiques et les atomes de décrochements (kinks atoms) présents à la surface des monocristaux influencent ces différents phénomènes. Donc il ne suffit pas de connaître l'orientation de la surface d'un cristal, il faut de plus examiner en détail sa microstructure afin de déterminer jusqu'à quel point on peut estimer que le cristal étudié se rapproche le plus d'un cristal parfait.

Différentes méthodes ont été mises au point: par exemple la microscopie électronique utilisée par réflexion donne une bonne représentation d'une surface avec une résolution qui peut atteindre $250 \text{ \AA}$. Les techniques d'observation par transmission à l'aide de la méthode de réplique-ombrage ont une résolution très supérieure ($25 \text{ \AA}$ dans les cas les plus favorables par empreinte directe), mais elles ne permettent pas toutefois de distinguer les accidents d'une surface à l'échelle atomique. On obtient une plus grande résolution en utilisant la microscopie électronique à émission de champ (Müller) (1), on peut en effet obtenir des images réelles de certains atomes; mais cette méthode n'est valable que pour de très petites surfaces courbes (plusieurs angstroms carré).

En 1958, Bassett (2) en même temps que Sella, Conjeaud et Trillat (3) ont trouvé qu'une faible quantité d'or condensé sous vide sur une face de clivage de Cl Na, se dépose préférentiellement sur les accidents microgéométriques superficiels, réalisant ainsi un effet de "décoration", qui révèle la topographie de la surface avec une résolution excellente puisque l'on peut mettre en évidence des marches de $2,8 \text{ \AA}$, c'est-à-dire l'échelle atomique.

Cette méthode de décoration est utilisée, par Hucher et Oberlin en 1961 (4) pour examiner des premiers stades d'absorption de l'eau à la surface d'un clivage de Na Cl. Jaunet et Sella (5), Sella et Trillat (6) ont étudié l'épitaxie des métaux sur halogénures alcalins clivés sous vide.

Allpress et Sanders (7) ont réalisé de belles figures de décoration à l'or de surface d'argent et pour différentes orientations. Dans d'autres expériences de décoration, l'or a été déposé électrolytiquement (8) ou par traitement chimique (9).

Dans la première partie, j'expose les résultats que j'ai obtenus par cette technique sur des surfaces de bromure de potassium; je montre la relation existant entre les états superficiels (tels que: décoration de face clivée, effet d'attaque thermique, figures de croissance cristalline) et les dislocations.

II-2. DESCRIPTION DE LA METHODE DE DECORATION DE SURFACE.

L'échantillon de K Br, clivé à l'air, placé aussitôt sous vide est porté à la température de 300°C. Une faible quantité d'or (épaisseur moyenne de 10 Å) est vaporisée sous vide sur la surface de l'échantillon. Après vaporisation, l'échantillon est sorti du four et il est transféré sur une masse de cuivre pour être refroidi rapidement, on évapore alors sous vide sur la couche d'or un film de carbone. Toutes ces opérations sont effectuées sans rompre le vide secondaire; un système de caches évite les pollutions au cours des évaporations. A la fin de la manipulation, la réplique-transfert est récupérée par dissolution du cristal de K Br dans l'eau. Les examens de microscopie sont effectués par transmission au moyen d'un appareil de type JEM 6A fonctionnant sous une tension de 80 à 100 KV.

Afin d'éviter les phénomènes d'adsorption, et d'obtenir une surface très plate, il est recommandé d'effectuer les clivages sous vide. Pour cela j'ai adapté un système de clivage sur l'accessoire de chauffage de l'évaporateur JEM 4B (fig. 2-1). Le cristal (A) est maintenu, en sa partie supérieure, dans un logement aménagé à cet effet dans une barre de cuivre (B) entouré de l'élément chauffant (C). Pour cliver l'échantillon, on avance le couteau (G) au moyen d'une vis. Après clivage, la partie inférieure du cristal avec son support bascule,

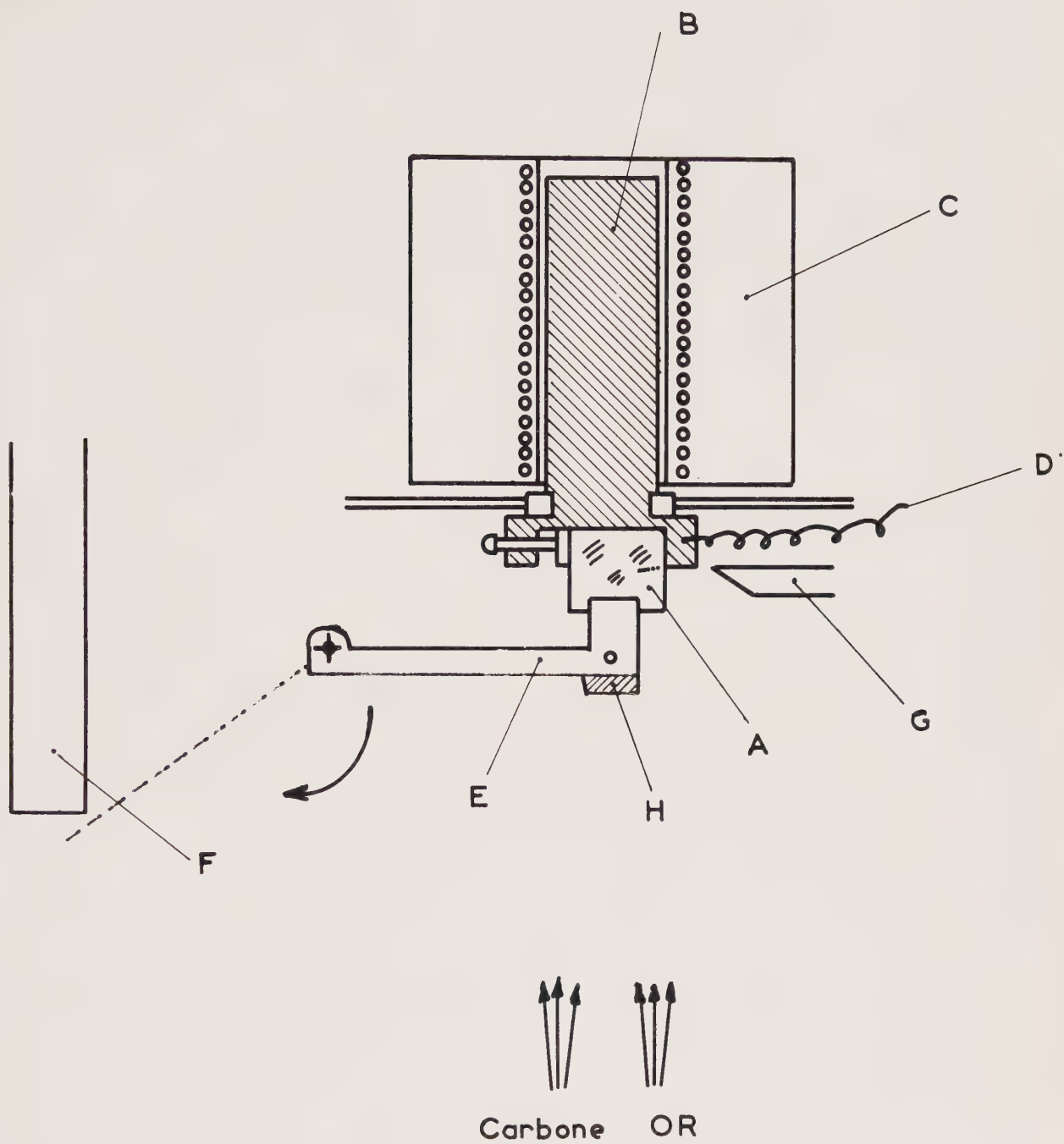


FIGURE 2-1

l'aimant(H) vient se coller contre la barre de fer(F). Le déroulement des opérations est le même que celui décrit précédemment.

CHAPITRE III

EXAMEN DE FACES CLIVEES

III-1. SYSTEMES DE GLISSEMENT ET CLIVAGE D'HALOGENURES ALCALINS.

Les systèmes de glissement pour les cristaux ioniques du type Cl Na, K Br, K Cl, ... sont de la forme $\langle 110 \rangle \{ \bar{1}\bar{1}0 \}$; ainsi une dislocation ayant comme vecteur de Burgers $1/2 \langle 110 \rangle$ se produit suivant un seul plan de déplacement facile. Donc chaque plan de glissement contient seulement une direction de glissement; ce qui n'est pas toujours observé dans le cas des métaux. De plus, les surfaces parallèles au plan $\{100\}$ pour les cristaux ioniques Cl Na, K Br sont obtenues très facilement par clivage (Washburn (10)).

La figure 3-1 représente la projection des six plans de glissement $\{110\}$ sur la face (001), les directions de glissement sont indiquées par les flèches.

En fait, les faces clivées des cristaux ioniques ne sont pas des plans atomiques parfaits, des marches atomiques de clivage et des marches de glissement existent sur les surfaces clivées. De plus, ces marches ne sont guère les lignes droites idéales que l'on espérait suivant les directions $\langle 110 \rangle$, mais apparaissent groupées et forment des rivières. Bien que ce phénomène ne soit pas facile à déterminer en détail, nous suggérons que c'est un effet dû aux interactions superposées suivantes au cours du clivage.

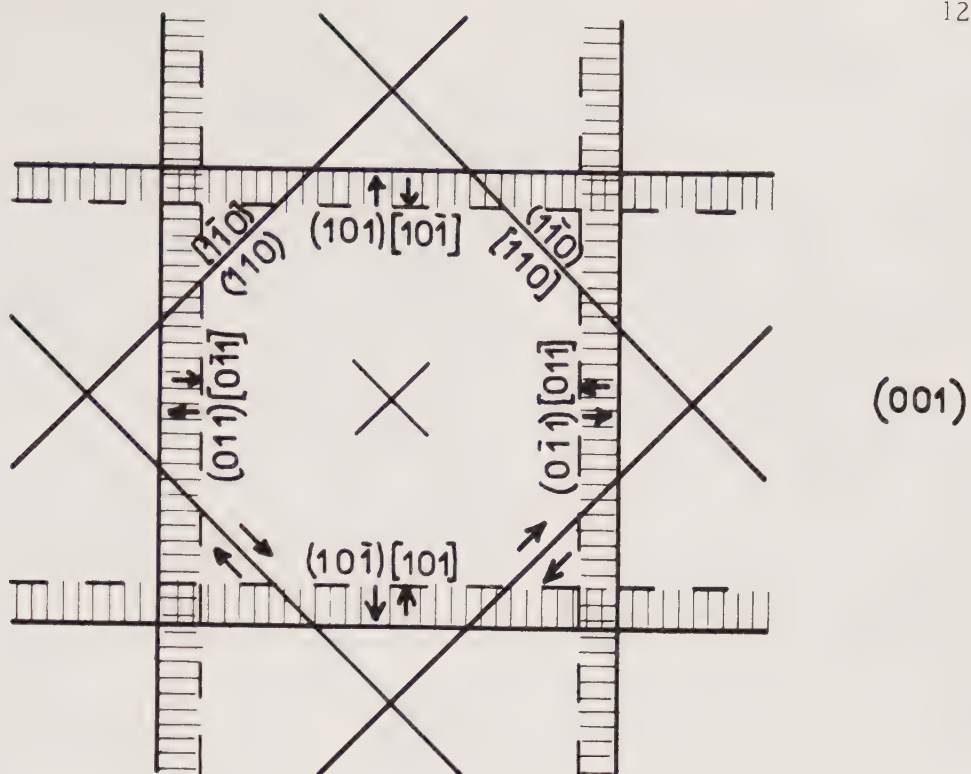


FIGURE 3.1

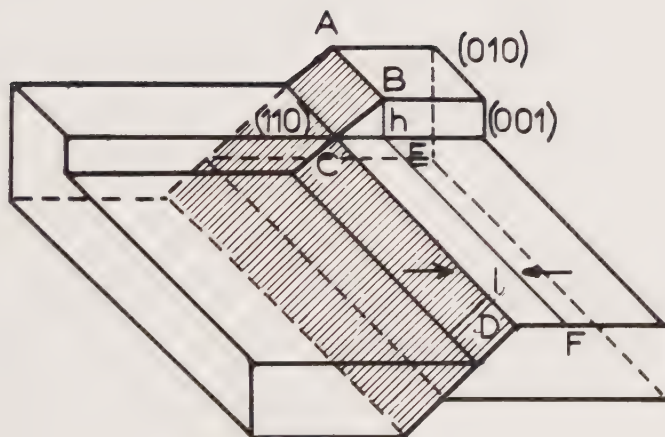


FIGURE 3.5

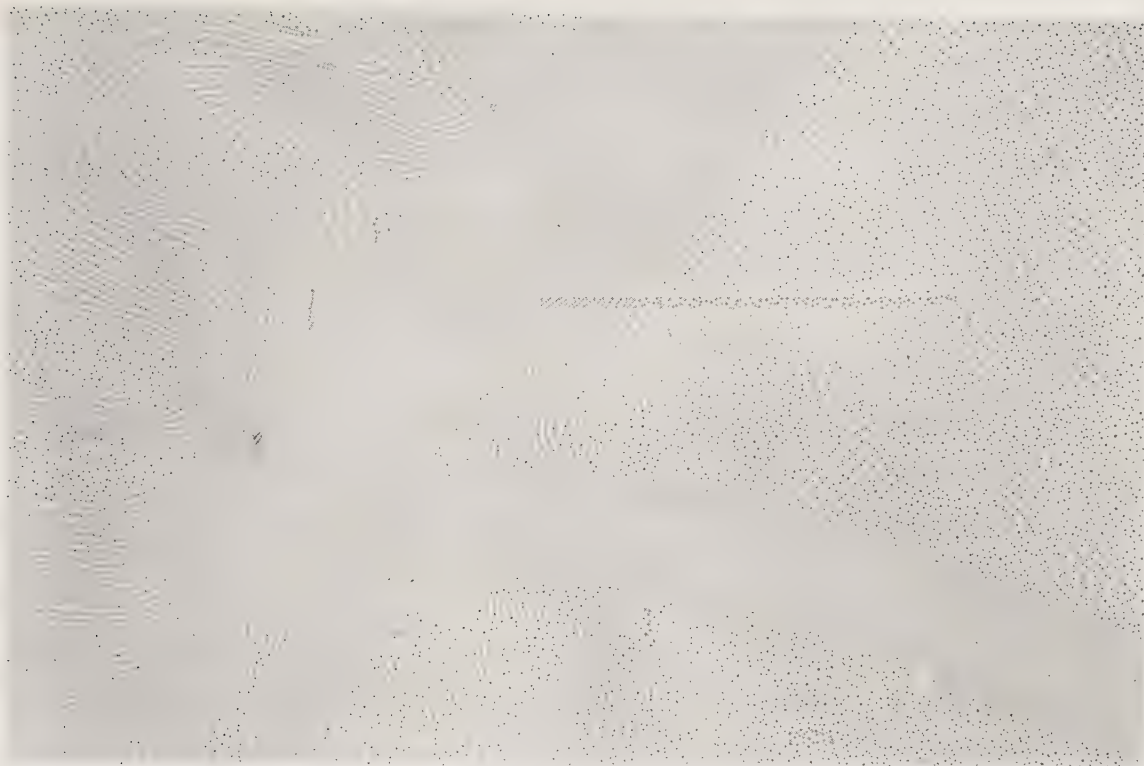


FIGURE : 3.2

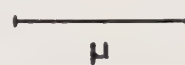


FIGURE : 3.3

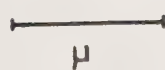
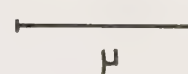


FIGURE : 3.4



- 1.-Le clivage peut s'effectuer suivant plusieurs plans atomiques consécutifs, ainsi les marches de clivage en causant les glissements à direction $\langle 110 \rangle$ peuvent se croiser avec des interactions assez compliquées.
- 2.-Les défauts et les dislocations passant par cette surface clivée peuvent avoir une influence; nous observons par exemple souvent des marches en vis, analogues aux figures de croissances cristallines que l'on obtient dans certains cristaux.
- 3.-On peut aussi envisager un effet dû à l'humidité: des parties de la surface, par absorption d'eau ont pu être dissoutes et avoir recristallisées durant la mise sous vide de l'enceinte laboratoire. Cet effet se traduit par l'apparition de figures en forme de rivières obtenues si l'on fait le clivage à l'air.

III-2. ASPECT GENERAL DES FIGURES OBSERVEES.

III-2-1. Clivage à l'air: La figure 3-2 montre l'aspect fréquemment obtenu des figures de décoration dans le cas d'un cristal de K Br clivé à l'air. La microgéométrie est caractérisée par la présence d'un très grand nombre de micromarches, d'un aspect particulièrement sinueux. Ces marches convergent en rivières formées de plusieurs dizaines et parfois de plus d'une centaine de marches élémentaires. Le long des lignes de clivage et des gradins élémentaires qui les constituent, les microcristaux d'or sont monodispersés, alignés régulièrement sur de longues distances. Les dimensions des microcristaux d'or varient de $20 \text{ \AA}$ à $60 \text{ \AA}$ et la densité des particules est de l'ordre de $5 \text{ à } 10 \times 10^{10} / \text{cm}^2$, valeurs à peu près semblables à celles données par Bassett (2), Sella et ses Coll. (3) dans le cas du Na Cl. La hauteur

de ces systèmes de marches correspondant aux marches de clivage est assez notable comme le montre la figure 3-3 (réplique-ombrage d'aluminium); elle peut atteindre plusieurs centaines d'angstroms. Les surfaces obtenues par clivage à l'air sont loin d'être planes, elles présentent un microrelief important.

III-2-2. Clivage sous vide. Les figures de décoration obtenues lorsque le cristal a été clivé sous vide sont bien plus régulières (cf. figure 3-4); en particulier on note l'absence de rivières; on note la présence de quelques lignes de germes d'or au milieu d'un fond continu ne montrant aucune symétrie particulière. Ceci indique que le clivage sous vide permet d'obtenir des faces particulièrement planes avec quelques gradins de clivage monoatomiques.

III-3. EVALUATION DES MARCHES ATOMIQUES.

La recristallisation qui se produit au cours de la mise sous vide de la surface clivée à l'air pour effectuer la décoration à l'or, conduit à une morphologie nouvelle caractérisée par les systèmes de micromarches. Les marches ainsi décorées sont probablement mono-atomiques. En effet l'examen des surfaces de clivage par la méthode des répliques directes (carbone-aluminium) dont la résolution est de l'ordre d'une quarantaine d'angstroms, ne permet pas d'observer les marches individuellement. Par contre les systèmes de micromarches groupées sont visibles sur des répliques directes comme le montre la figure 3-3; la hauteur peut être évaluée par la méthode d'ombrage et comme la décoration à l'or permet de déterminer le nombre de gradins élémentaires de ces systèmes de marches, on peut donc en déduire la hauteur moyenne de chaque gradin. On constate ainsi que

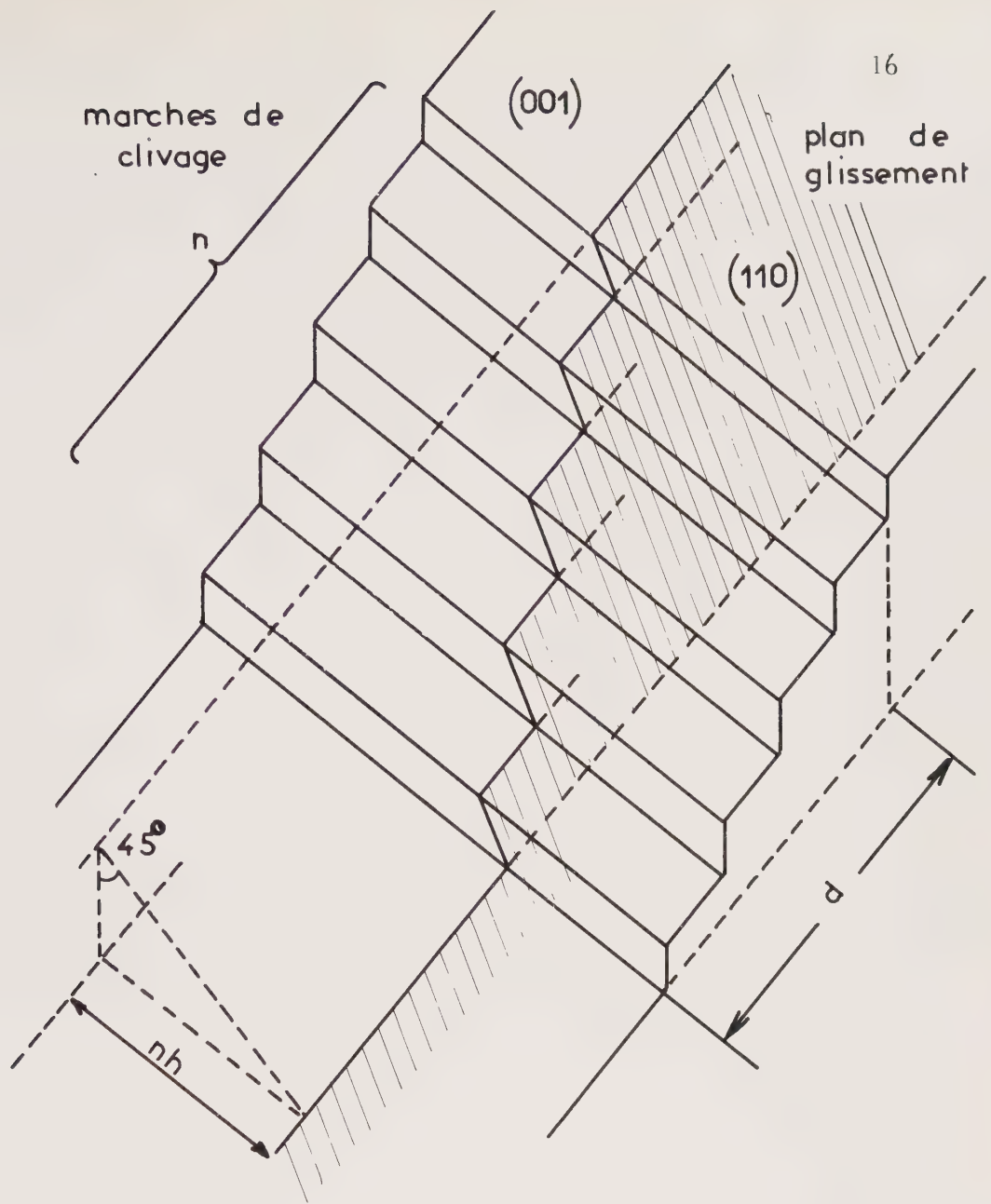


FIGURE 3_6

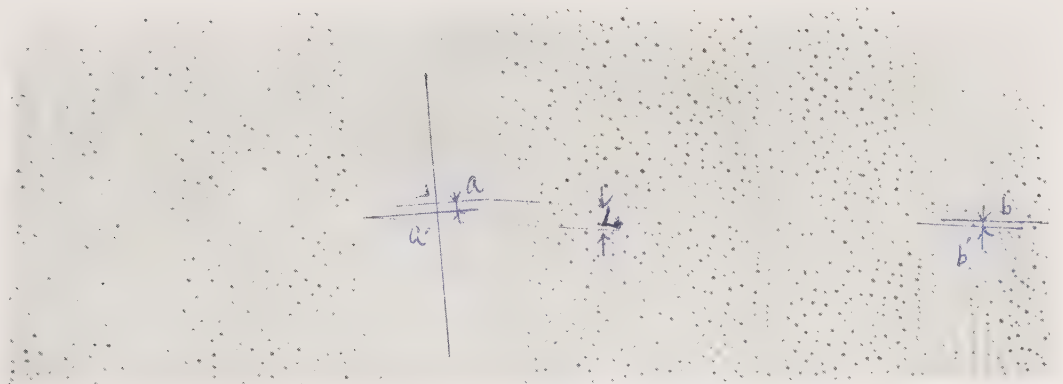
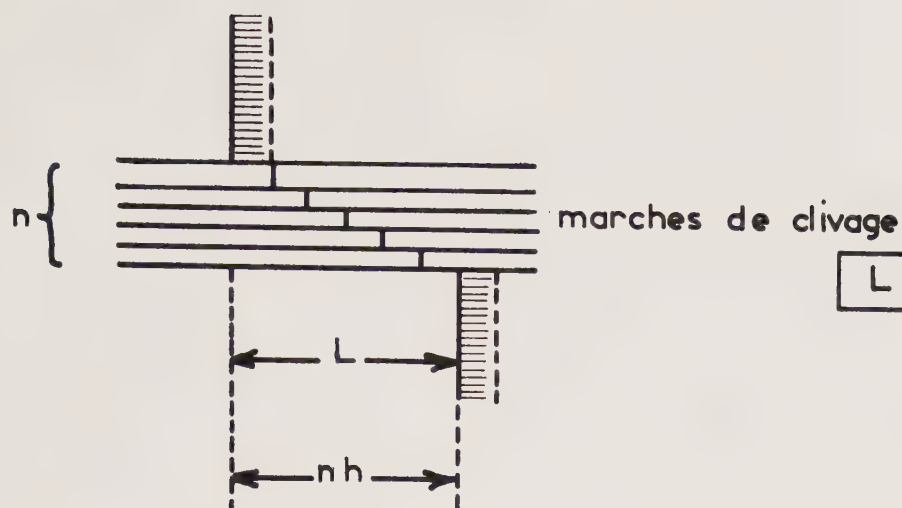


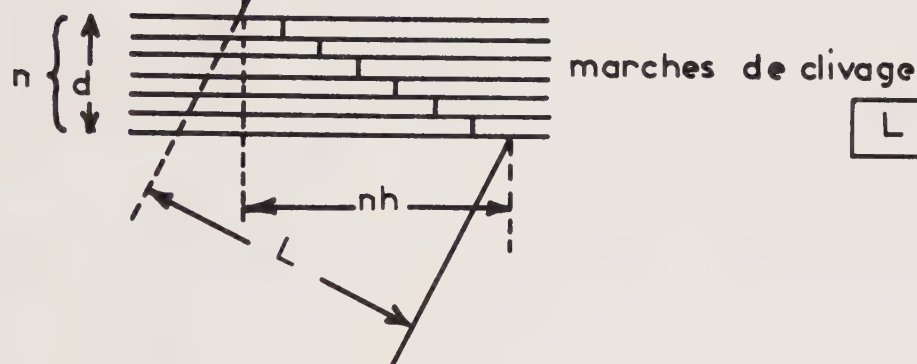
FIGURE 3.8

0.1μ

Ligne de glissement



Ligne de glissement



Ligne de glissement

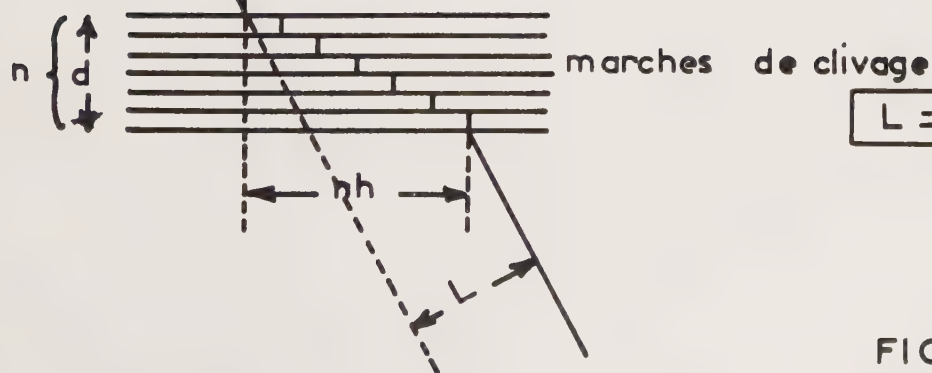


FIGURE 3.7

la plupart de ces marches ainsi décorées sont monoatomiques ($3,3 \text{ \AA}$ pour le K Br). Un autre moyen d'atteindre la hauteur de ces gradins est l'étude de leurs intersections avec les marches de glissement. En effet, dans le réseau cubique du type Cl Na, K Cl, K Br, Na Br, ..., le plan de clivage est un plan (110) et les plans de glissement sont des plans (110) suivant la direction $\langle 1\bar{1}0 \rangle$.

Considérons une marche parallèle à la direction $\langle 100 \rangle$ du cristal et soit h sa hauteur (cf. fig. 3-5). Tout glissement dans le plan (110) se traduira par l'apparition d'une marche de glissement A B C D qui sera mise en évidence par décoration suivant les droites AB et CD. L'observation au microscope électronique se faisant perpendiculairement au plan de clivage, la marche de glissement correspondra à deux lignes de décoration, CD et EF projection de AB sur le plan (010), distantes d'une longueur l ; longueur que l'on peut mesurer directement sur le cliché. Les plans (110) et (100) font entre eux un angle de 45° , donc $BE = CE$, il s'en suit que la hauteur h de la marche sera donc égale à l .

Sur la figure 3-6 on a représenté en perspective l'intersection d'un plan de glissement avec plusieurs marches n de clivage sur une distance d ; la projection sur le plan (001) donne la figure 3-7 a.

Souvent la ligne de clivage et les marches de glissement peuvent ne pas être apparemment perpendiculaires. Dans ce cas, (cf. figures 3-6 b et 3-6 c), nous n'aurons pas l'égalité $L = nh$, mais

$$L = (nh \pm d \operatorname{tg} i) \cos i$$

le signe + correspondant au cas b et le signe - au cas c.

Sur la figure 3-8, je donne une illustration de cette théorie.

. Entre les points a et a', on peut mesurer $nh = 100 \text{ \AA} \pm 10 \text{ \AA}$ et on peut compter 25 à 26 marches de clivage, chaque marche correspondant à une distance monoatomique, soit $3,3 \text{ \AA}$ dans le cas de K Br. L'hypothèse des marches monoatomiques conduit donc à une hauteur de $3,3 \times 25 \simeq 85 \text{ \AA}$ qui est en bon accord avec la distance H mesurée.

. Entre les points b et b', on a de même $nh = 35 \text{ \AA}$ pour 10 lignes de clivage, c'est-à-dire $33 \text{ \AA}$.

En conséquence, il semble bien que, d'une part l'hypothèse des marches monoatomiques est justifiée, d'autre part les déflexions entre marches de glissement et marches de clivage doivent être à angle droit, comme on l'estime théoriquement.

CHAPITRE IV

EFFETS DE L'ATTAQUE THERMIQUE

SUR DES FACES DE CLIVAGE

IV-1. FIGURES D'ATTAQUE THERMIQUE LEGERE SUR LE K Br .

Lorsque l'on chauffe un cristal sous vide jusqu'à 400°C pendant des durées de 5 à 30 minutes, on observe des spirales d'attaque thermique (cf. figures 4-1 et 4-2) semblables à celles signalées par Bethge (11) ainsi que l'arrondissement des angles dûs aux croisements de marches de clivage avec des marches de glissement ou de marches de glissement entr'elles (cf. figures 4-3, 4-4 et 4-5 régions marquées b, c). Les discontinuités qui se produisent permettent de supposer l'existence de multiples glissements.

Sur la figure 4-5, après attaque thermique légère, on peut observer des courbes apparemment fermées notées a, entourant peut être des dislocations; de telles courbes rencontrant une marche de glissement, le croisement se fait au hasard, et ne présente pas de symétrie. Nous pouvons supposer qu'à une ligne de décoration fermée correspond une marche vis.

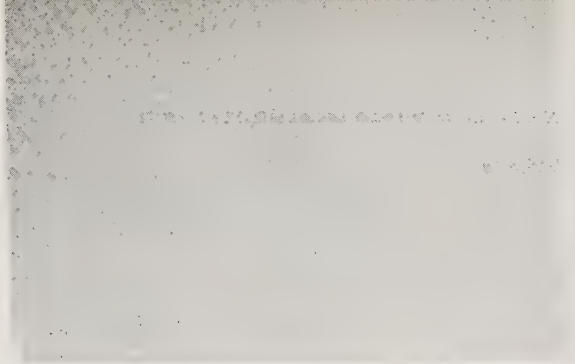


FIGURE : 4_1

0,5 μ



FIGURE : 4_2

μ

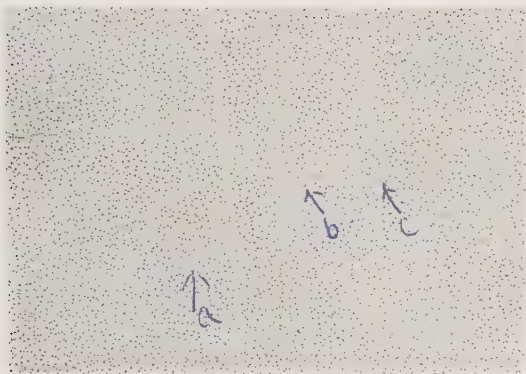


FIGURE : 4_3

0,5 μ

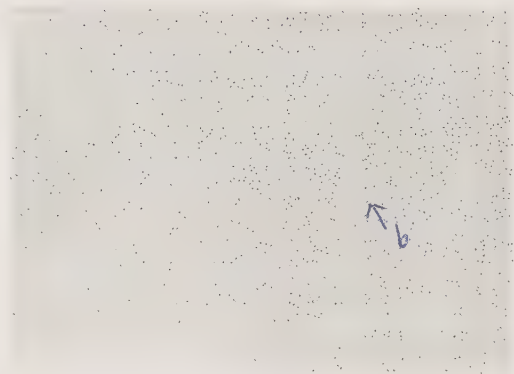


FIGURE : 4_4

0,5 μ

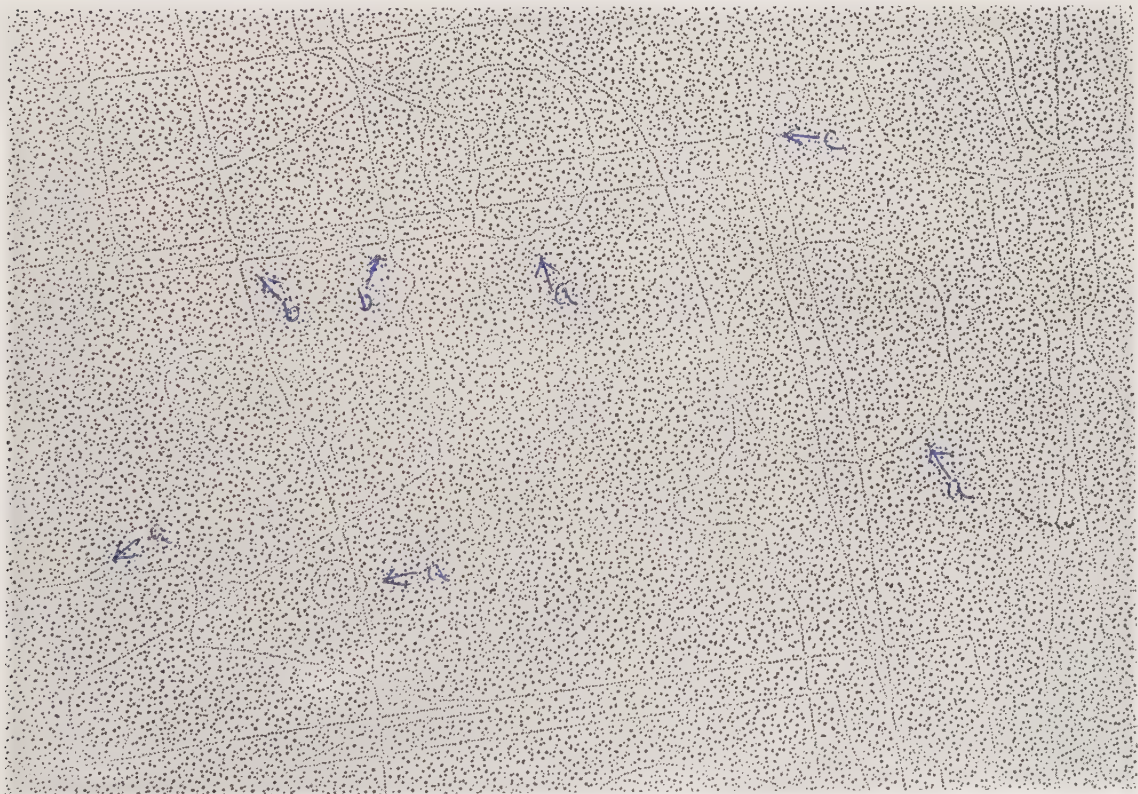


FIGURE : 4_5

μ

IV-2. INTERPRETATIONS.

Sur la figure 4-6 j'ai représenté une marche de glissement suivant la face (110) perpendiculaire à une marche de clivage suivant la face (001). Lorsqu'on chauffe ce clivage, les phénomènes d'attaque thermique deviennent rapidement prépondérants et l'on obtient un microrelief fortement marqué.

L'attaque se fera en premier lieu en A où se trouvent les "Kinks" atomes et ensuite le long des marches, le coin B sera par contre le moins attaqué. Nous avons donc un recul de la marche d'environ une centaine d'angstroms ce qui produit des discontinuités au point de rencontre avec arrondissement des angles comme nous l'avons représenté sur la figure 4-7.

La même interprétation est possible aux intersections de deux plans de glissements perpendiculaires, par exemple entre la face (110) et la face (101), (fig. 4-8). Sur les figures 4-3, 4-4 et 4-5, j'ai marqué b de telles discontinuités.

Sur ces mêmes figures, j'ai marqué c, deux discontinuités voisines et de direction d'angle différent, comme le montre le dessin 4-9a. On peut envisager deux sortes de glissements à la fois par exemple suivant les faces (110) et (110) (cf. figure 4-9b).

On peut bien entendu imaginer l'existence de trois plans de glissement pour une même ligne de décoration (fig. 4-10).

Sur la figure 4-5, marquée a, on peut observer des courbes continues dues à des marches circulaires. Ces figures doivent s'agrandir ou diminuer au cours de l'attaque thermique, si elles sont créées par des dislocations (impuretés, etc...). On peut déduire que ces courbes fermées sont dues à des marches en vis, à condition qu'elles rencontrent une ligne de glissement. En effet, si les courbes continues

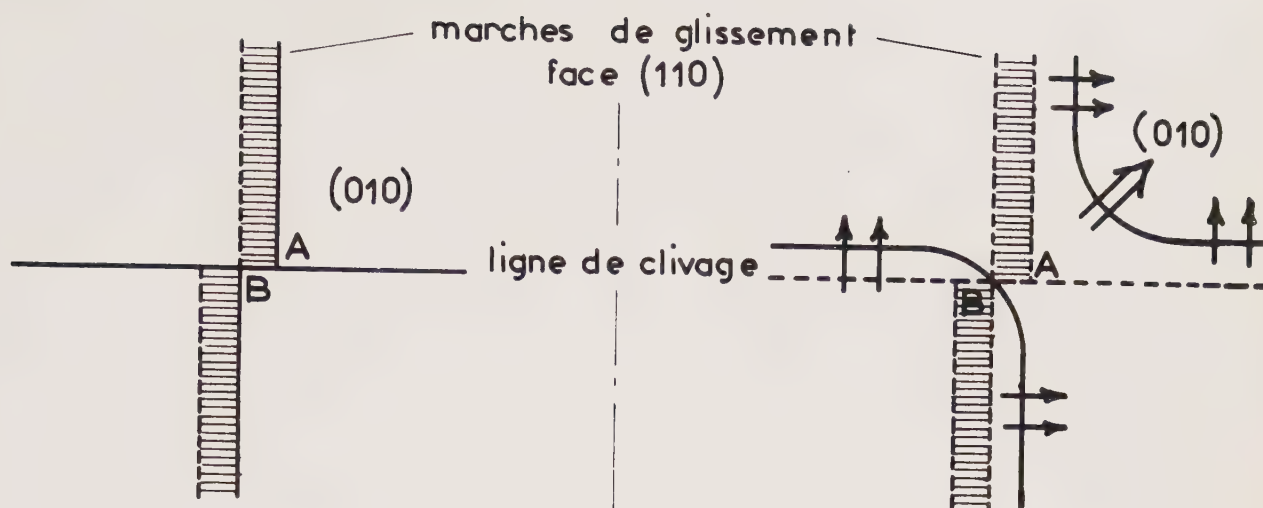
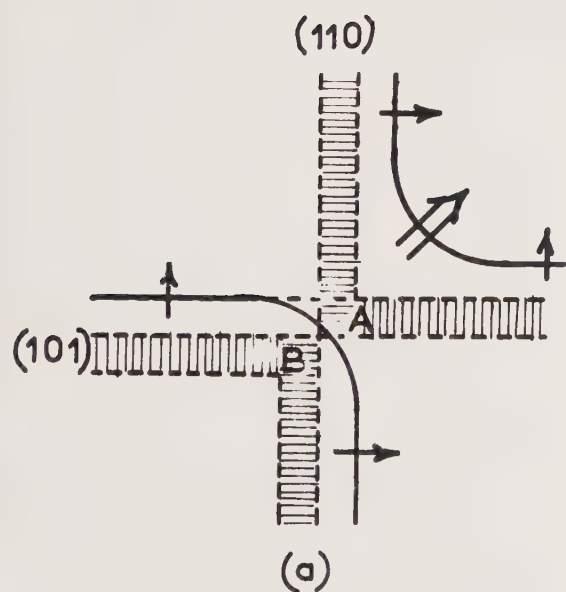
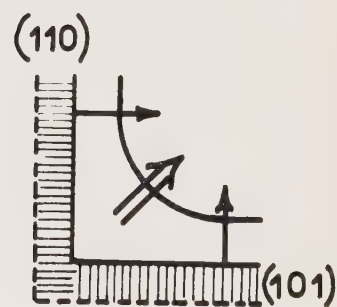


FIGURE 4.6

FIGURE 4.7



(a)



(b)

FIGURE 4.8

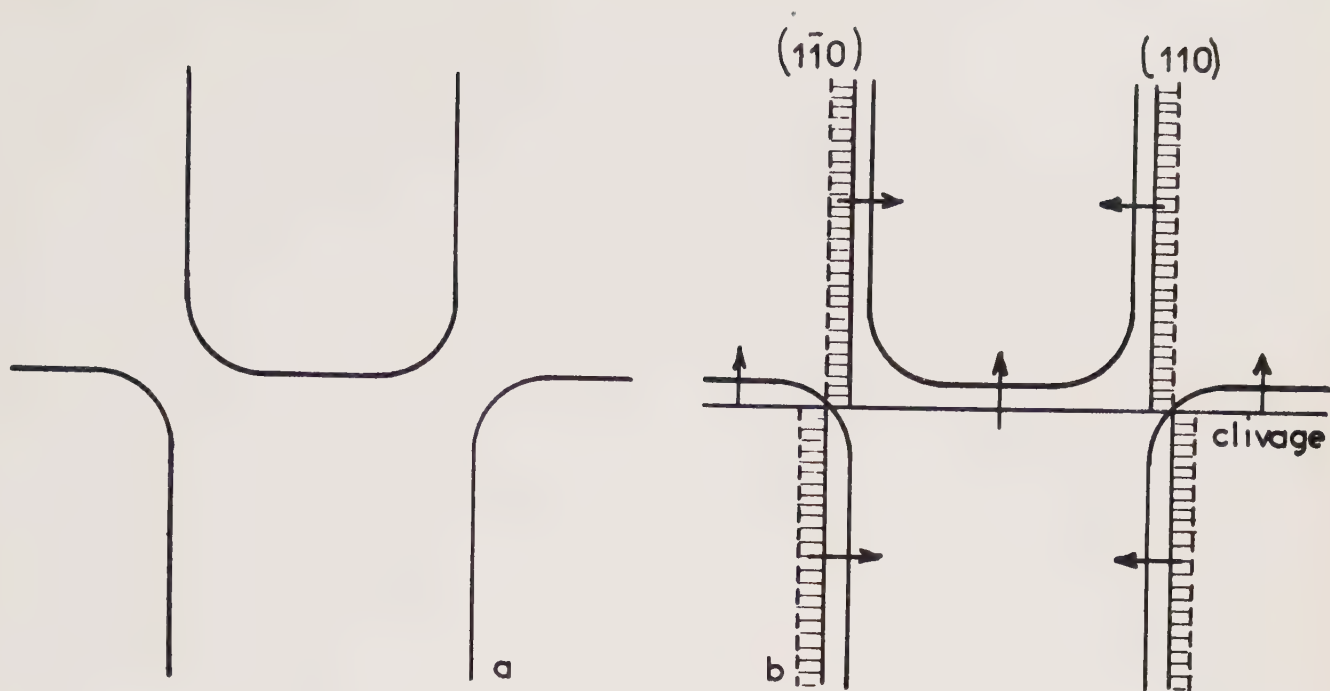


FIGURE 4-9

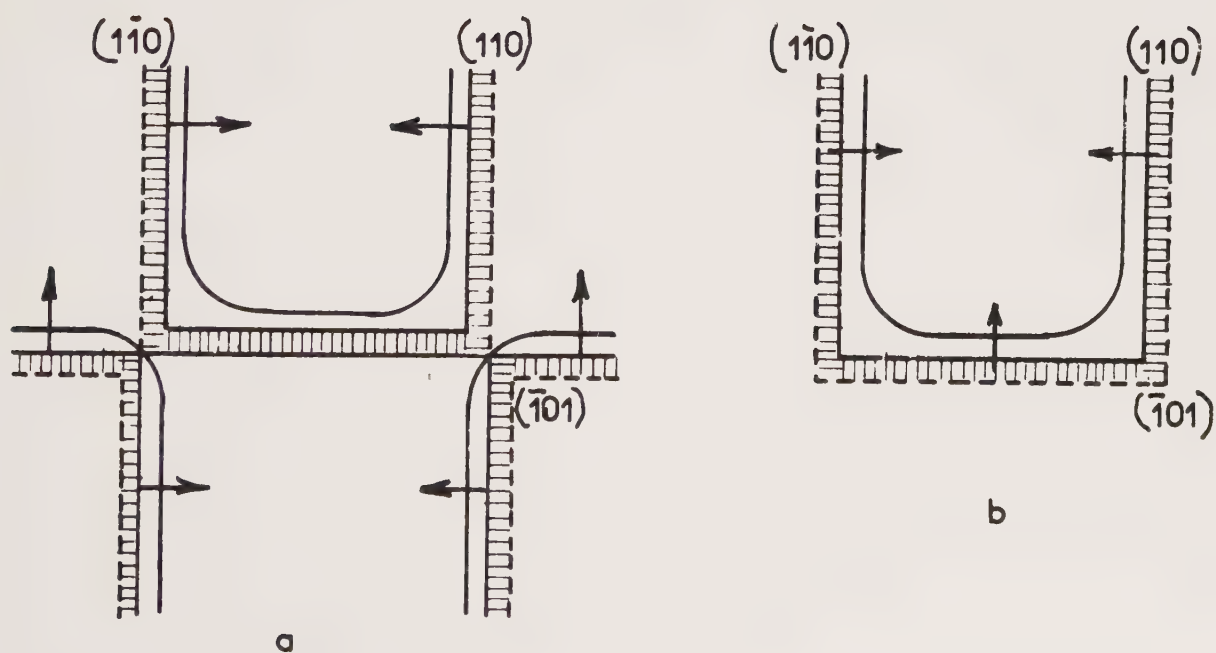


FIGURE 4 10

n'étaient dues qu'à des marches planes circulaires, sans vis, je devrais obtenir, après légère attaque thermique, les lignes de décoration re-présentées sur les figures 4-11 a, b, c, d. Tandis que si l'on considère une marche en vis, il est possible d'envisager une évolution de la courbe de décoration suivant la figure 4-12a.

Au point A, les directions A' et A'' de l'attaque se compensent, donc pas de discontinuité, par contre au croisement B, les directions de l'attaque B' et B'' produisent l'arrondissement des angles ce qui donne naissance à une discontinuité. Finalement, on obtient une ligne de décoration ayant la forme de la figure 4-12b, aspect que nous pouvons observer sur la figure 4-5,(région a).

IV-3. ESTIMATION QUANTITATIVE DE L'ATTAQUE THERMIQUE PAR LES FIGURES DE DECORATION.

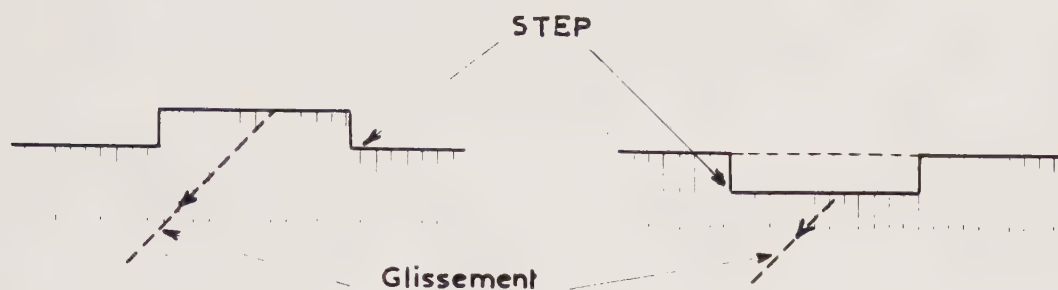
J'ai émis des hypothèses simples pour expliquer les phénomènes d'arrondissement des croisements des marches, et je vais maintenant essayer de faire un calcul approximatif de cet arrondissement.

Un "Kink" atome a 3 liens libres tandis qu'un "step" atome n'en a que 2, on peut donc en première approximation supposer que la vitesse d'attaque thermique sur les Kinks atomes est $\frac{3}{2}$ fois plus active que sur les steps atomes. Si v est la vitesse d'attaque des côtés, au bout d'un temps t petit, nous pouvons écrire (cf. figure 4-13)

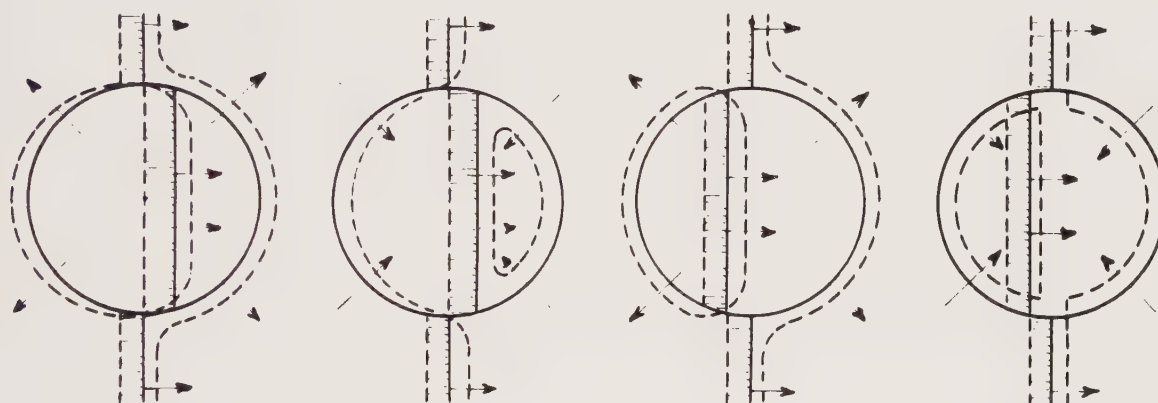
$$S = v t$$

$$l = A A'' = \frac{3}{2} S \sqrt{2}$$

"STEP" PONCTUEL DE LA SURFACE.



EFFETS DE L'ATTAQUE THERMIQUE



FIGURES DE LA DECORATION

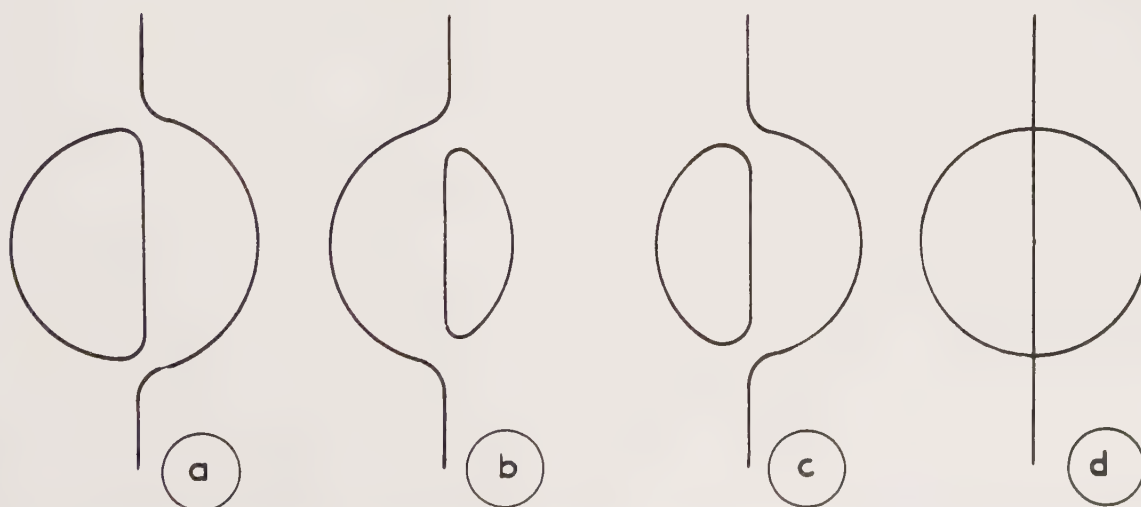
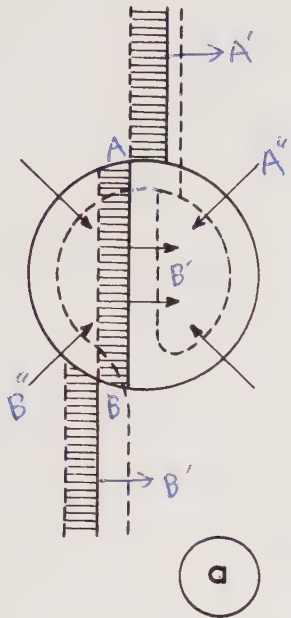


Fig : 4 -11

"STEP" PONCTUEL VIS



Décoration
après attaque thermique



Fig : 4 -12

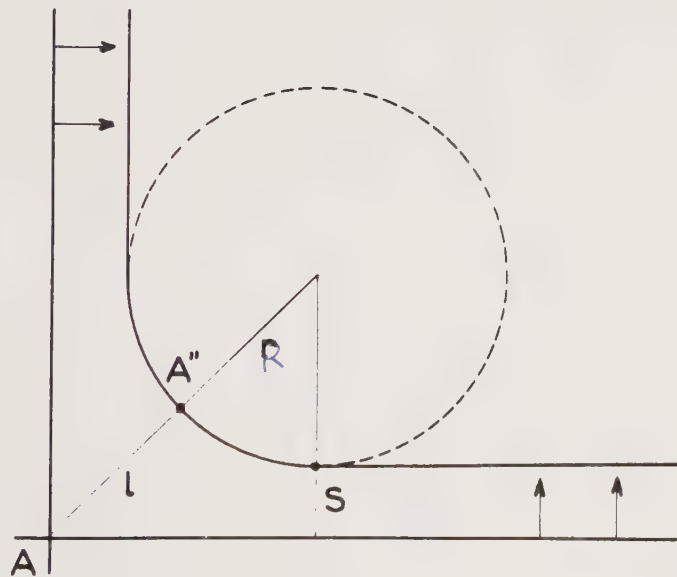


Fig : 4 -13

En faisant l'hypothèse supplémentaire d'une courbure circulaire pour la figure d'attaque thermique, on calcule immédiatement la liaison entre S et le rayon du cercle R , soit:

$$S = 2 R \left(1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \right) = 0,58 R .$$

Ce calcul rapide nous permet de déterminer approximativement la longueur d'attaque thermique S ; par exemple si nous regardons les images de décoration obtenues on voit que $150 \text{ \AA} \lesssim r \lesssim 300 \text{ \AA}$, ce qui donne pour S une valeur comprise entre $85 \text{ \AA}$ et $170 \text{ \AA}$.

IV-4- Figures de fortes attaques thermiques obtenues par décoration sur le K Br.

Au cours de l'attaque thermique des surfaces clivées à l'air ou dans le vide, les microfigures des marches de clivage ou de glissement ont tendance à disparaître en fonction du temps d'attaque, et on n'observe que des gradins (100) de dimensions assez importantes. Pour ce faire, j'ai chauffé des cristaux clivés de K Br sous un vide de l'ordre de 10^{-5} mm Hg, à la température de 500°C pendant une heure. Cette attaque thermique est suivie à 300°C par la décoration à l'or et l'évaporation du carbone.

Sous faible grandissement, on observe sur les répliques de carbone, des surfaces bien arrangées $\{100\}$ (cf. photographies 4-14 et 4-15). Avec un grandissement plus important, (voir photographie 4-15) les surfaces (100) paraissent très planes, sans micromarches.

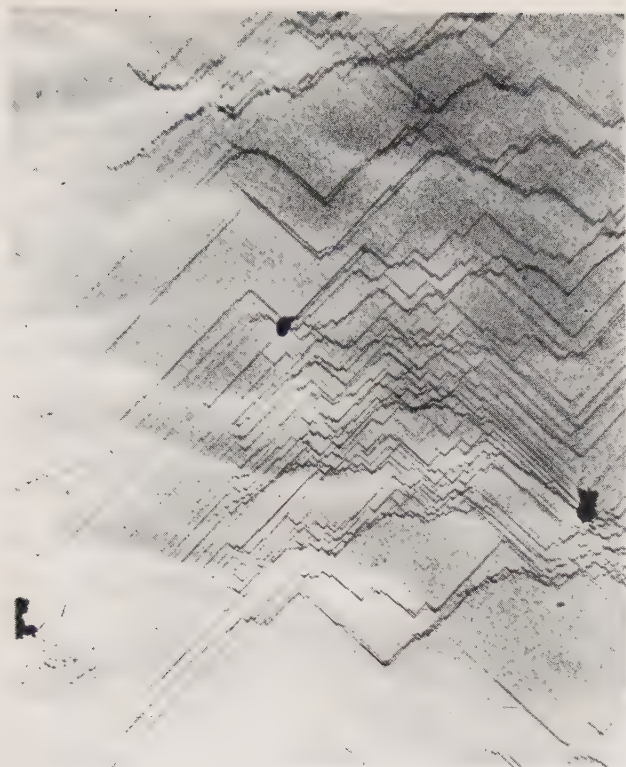


FIGURE : 4-14

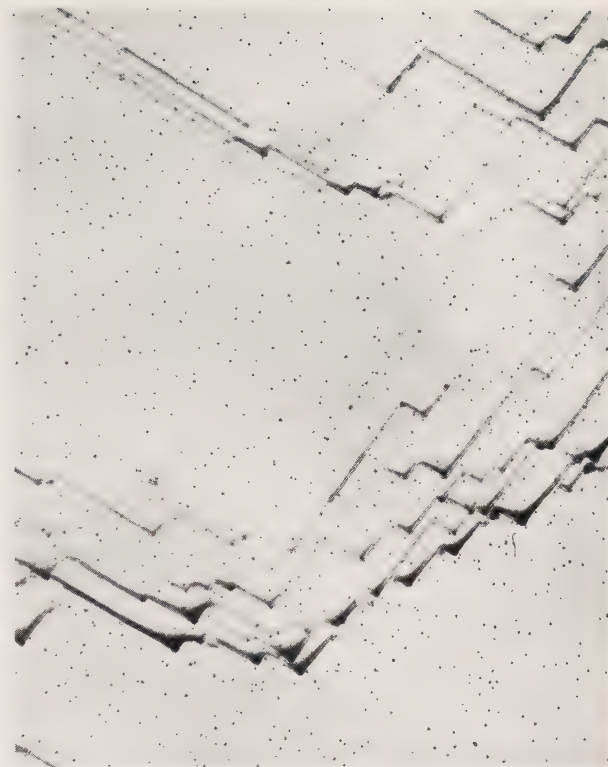
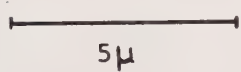


FIGURE : 4-15

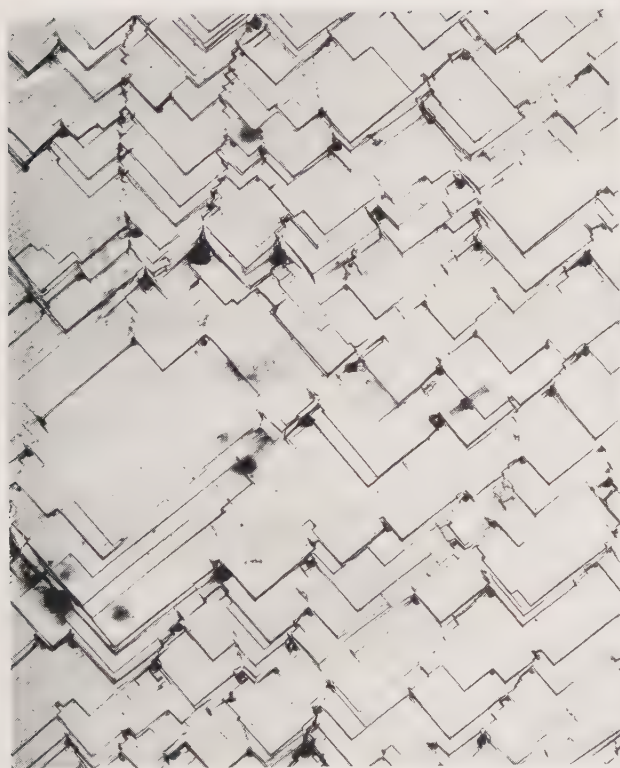
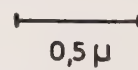


FIGURE : 5-3

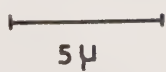
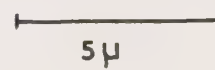


FIGURE : 5-4



CHAPITRE V

DECORATION DE CROISSANCE CRISTALLINE

DE K Br SUR Na Cl (12)

V-1. INTRODUCTION

D'après Burton, Cabrera et Frank (13), la croissance cristalline au-dessous de la supersaturation ne peut avoir lieu qu'en présence d'une dislocation vis qui se termine à la surface du cristal sur lequel s'effectue la croissance. La technique de décoration par réplique transfert d'or sur les cristaux ioniques est une méthode bien adaptée à l'observation des phénomènes d'évaporation et de croissance cristalline, car, comme je l'ai décrit précédemment elle permet de mettre en évidence des marches de clivage monoatomiques. H. Bethge (15) et J. Jaunet et C. Sella (14) ont examiné par cette méthode des figures spirales d'évaporations thermiques sur une face du cube du chlorure de sodium. Je vais exposer, ici, comment j'ai pu observer par décoration à l'or les figures de croissance du K Br sublimé sur du Na Cl.

V-2. CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les deux échantillons préalablement clivés de Na Cl et K Br sont installés, côte à côte, sur un support, dans un vide de 10^{-5} mm Hg environ, un dispositif de chauffage porte la température à 500°C pendant une heure, après l'attaque thermique (cf. figure 5-1 a) des faces (100), le chauffage est progressivement diminué; durant cette période, (cf. figure 5-1b) un dépôt de K Br s'effectue sur Na Cl, à cause de la différence des pressions de vapeur (cf. figure 5-2). La décoration de la face de Na Cl ainsi traitée est réalisée à 300°C par évaporation d'or suivie d'une réplique au carbone.

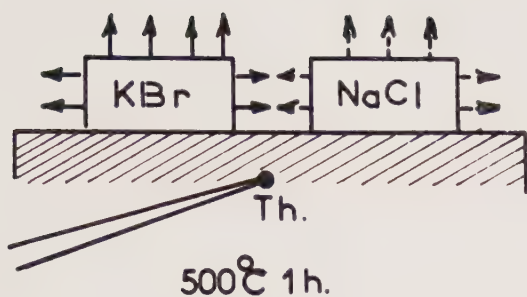
V-3. RESULTATS OBTENUS

La topographie de face (100) du Na Cl, après attaque thermique, dans une région sans dépôt de K Br, montre des gradins d'attaque thermique parallèles aux directions (100) du cristal (photographie 5-3). Dans certaines régions on observe non seulement des figures d'attaque thermique du support Na Cl, mais aussi des dépôts macroscopiques de K Br (photographie 5-4). Sur cette face on discerne de nombreuses figures de croissance du K Br sur le support de Na Cl que j'ai examinées à plus fort grossissement.

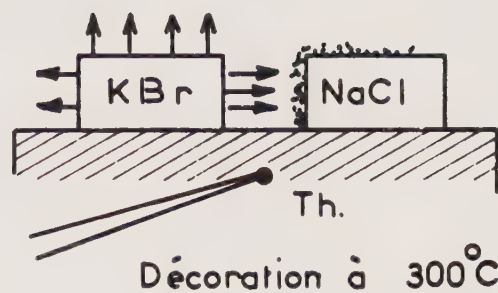
Sur la figure 5-5 on observe une spirale quadrangulaire provenant d'une dislocation qui montre une centaine d'échelons symétriques. Les figures 5-6, 5-7 et 5-8 se rapportent à des spirales provenant des dislocations multiples.

La figure 5-6 met en évidence 2 spirales indépendantes s'enroulant sur le même axe, dues à 2 dislocations vis; des figures identiques mais formées à partir de 4 dislocations vis et 7 dislocations vis peuvent être observées respectivement sur les figures 5-7 et 5-8.

Sous vide $\sim 10^{-5}$ mmHg



(a)
Attaque thermique



(b)
Sublimation de KBr sur NaCl

FIGURE 5.1

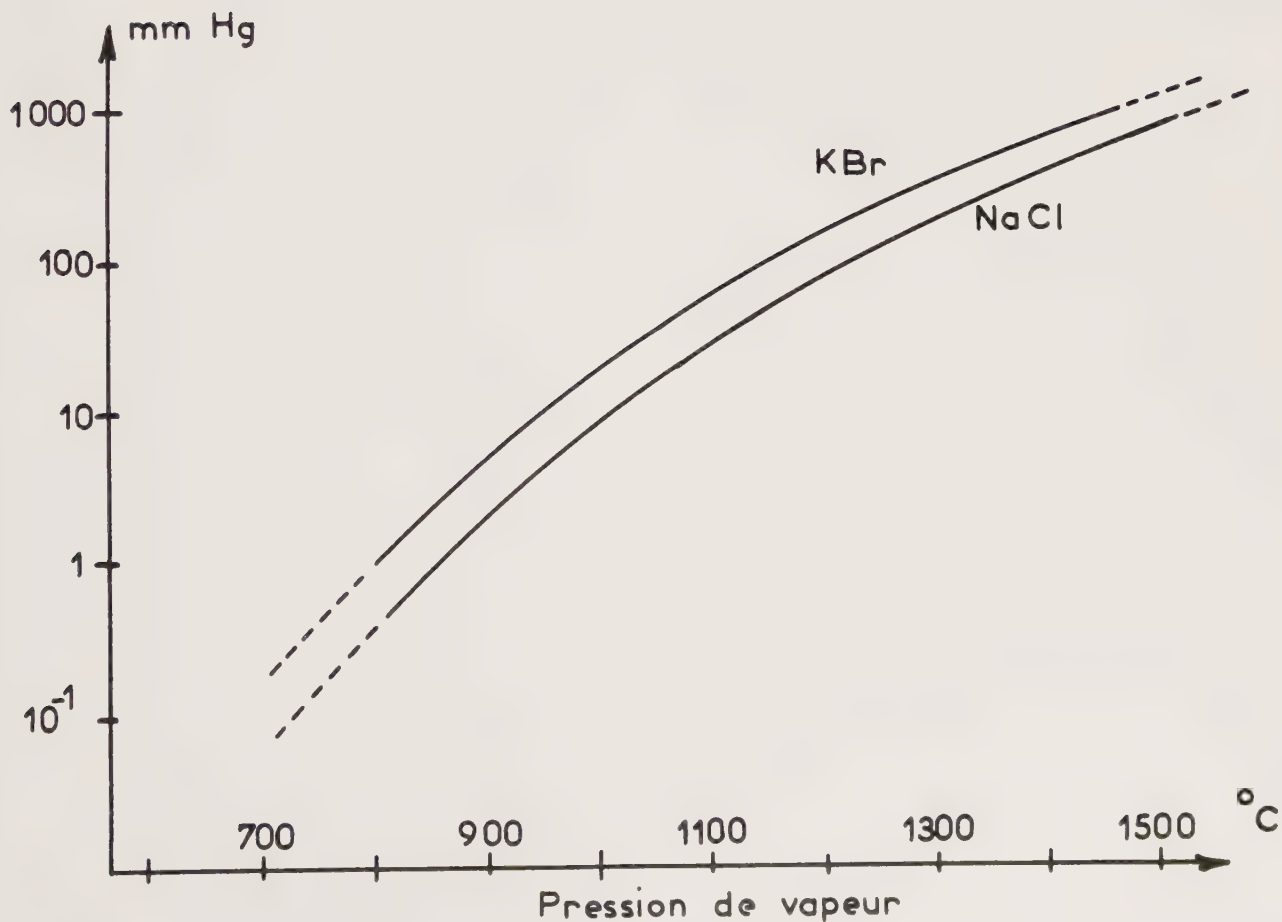


FIGURE 5.2

D'après Frank (13), lorsqu'il y a peu de décrochements (Frenkel Kinks) le long des marches, les distances parcourues par les molécules sont petites. Dans ce cas, il y a dépendance entre la vitesse d'avancement du front de croissance et l'orientation des marches. Les molécules mobiles ont tendance à se disposer le long des orientations cristallo-graphiques, on obtient une figure révélant la symétrie de la face cristalline et non plus une croissance spirale circulaire.

Cependant, d'après la théorie de Frank (13) et les résultats expérimentaux de Verma (15) sur le Si C, les premières spires très serrées du coeur de la dislocation devraient être circulaires, et ensuite l'orientation agissant, l'on obtient une spirale "polygonale"; les côtés du polygone étant parallèles aux directions compactes. On n'obtient pas ici de résultats identiques à ceux de Verma: la première spire est déjà polygonale et les coins des spires ont tendance à s'arrondir. Ce dernier aspect pourrait être dû à l'attaque thermique de K Br avant la décoration à l'or.

La photographie 5-9 donne un exemple de la figure de croissance obtenue à partir de deux dislocations vis très voisines.

J'ai observé (cf. planche 5-10) des marches de croissances rectangulaires fermées dues, sans aucun doute, à deux dislocations de signe opposé s'annihilant après croissance. Les lignes représentent des marches vues normalement à la surface de croissance.

Enfin je donne sur le cliché 5-11, la figure de décoration d'un point de grain entre deux cristallites de K Br.



FIGURE : 5_5

0,5μ

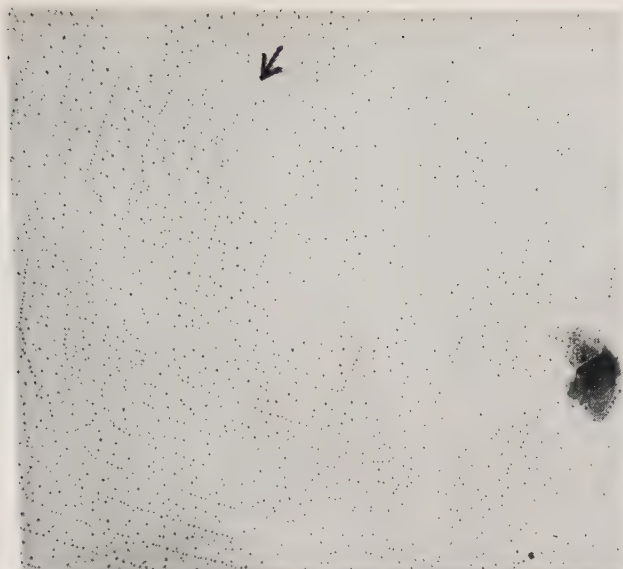


FIGURE : 5_6

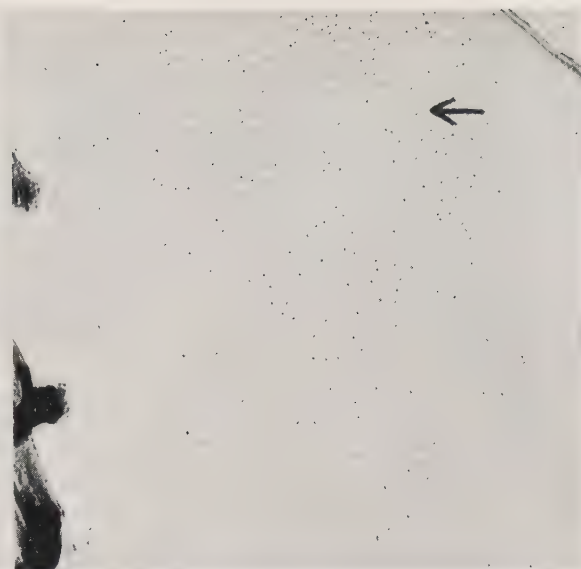
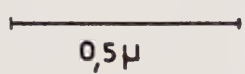


FIGURE : 5_7

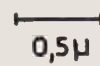


FIGURE : 5_8

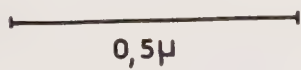


FIGURE : 5_9

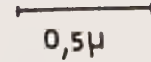




FIGURE : 5 _ 10

0,5μ



FIGURE : 5 _ 11

0,5μ

DEUXIEME PARTIE

EXAMEN DE Ga Sb PAR TRANSMISSION ELECTRONIQUE

CHAPITRE VI

GENERALITES SUR LES METHODES D'AMINCISSEMENT EN VUE

DE L'OBSERVATION PAR TRANSMISSION

VI-1. INTRODUCTION

L'étude des lames minces cristallines est un domaine très important de la microscopie électronique par transmission et de la diffraction électronique. Les déformations d'un cristal, les dislocations, les défauts d'empilement, les mâcles, les joints de grain, les surstructures, la présence de précipités, les dégâts d'irradiations et parfois les plans réticulaires eux-mêmes peuvent être mis en évidence.

Les méthodes d'observation directe par transmission des métaux ont principalement été mises au point au Laboratoire de CAVENDISH (Cambridge) par Hirsch, Whelan, Howie et ses Coll. (16), (17), (18) et indépendamment par Bollmann (19); Heidenreich (20) et Castaing (21) avaient déjà noté l'intérêt et l'efficacité d'une telle technique dans le cas des lames minces cristallines.

Grâce aux progrès réalisés depuis une dizaine d'années dans les techniques d'amincissement, et dans les théories permettant l'interprétation des contrastes principalement dûs à la diffraction, les informations sont de plus en plus approfondies. Et aujourd'hui, on peut dire que toutes les sortes de dislocations obtenues expérimentalement ou théoriquement ont pu être mises en évidence par transmission électronique.

Presque toutes les expériences ont été faites sur les alliages et les métaux; les matériaux semiconducteurs ont été très peu étudiés, ceci à cause de la préparation extrêmement délicate de ces matériaux en vue de l'observation.

Le Centre d'Etudes d'Electronique des Solides de la Faculté des Sciences de Montpellier, s'intéressant tout particulièrement aux semiconducteurs du type III-V, j'ai été conduit à mettre au point une technique d'amincissement de l'antimoniure de gallium.

VI-2. HISTORIQUE DES TECHNIQUES D'AMINCISSEMENT DES LAMES MINCES CRISTALLINES.

Je vais passer en revue, rapidement, les différentes techniques d'amincissement des lames minces cristallines mises au point, en particulier pour les métaux.

1. Technique de clivage.

C'est la méthode la plus simple, mais elle ne peut être utilisée que pour les structures en couches: graphite, mica, molybdénite, séléniure d'indium,

2. Croissance du cristal.

Les métaux et les cristaux peuvent être déposés d'une manière épitaxique sur certains substrats par évaporation sous vide ou par sublimation. L'inconvénient de cette méthode est que les couches minces ainsi obtenues ont des propriétés différentes des métaux massifs. De plus dans le cas des semiconducteurs composés III-V on se heurte à de nombreuses difficultés provenant des pressions de vapeur différentes des constituants.

3. Amincissement chimique.

A partir d'une lame mince obtenue par clivage ou par sciage, on procède à un amincissement chimique. Cette méthode est favorable aux cristaux non métalliques: Ge, Si, oxyde de magnésium, fluorure de calcium, dioxyde d'uranium,

4. Amincissement par bombardement ionique.

Castaing (21) a développé une méthode d'amincissement par bombardement ionique pour les métaux massifs. Il faut ajuster la tension d'accélération des ions afin d'éviter la formation d'une structure particulière sur la surface (l'échauffement de l'échantillon n'est pas négligeable). La vitesse d'arrachement de la matière est de 10 μ par jour environ.

5. Lame mince directe à partir du métal à l'état liquide.

On fond le métal sous argon, et on plonge dans le bain une boucle de fil métallique; par capillarité on obtient une lame mince (Takahashi (22), (23), (24)). Cette méthode est difficilement adap-

-table aux métaux ayant un point de fusion élevé. La lame mince obtenue a les mêmes caractéristiques que les métaux massifs.

6. Amincissement électrolytique.

Heidenreich (20) en 1949, le premier, a utilisé la dissolution anodique du matériau. Le métal est poli électrolytiquement jusqu'à ce que l'on obtienne sur la surface un ou plusieurs trous. Dans les cas les plus favorables, certaines régions entourant les trous pouvaient être traversées par le faisceau d'électrons. Kelly et Nutting (25) envoient un jet d'électrolyte sur le métal servant d'anode. Bollmann (19) utilise comme cathodes deux pointes d'acier inox situées de part et d'autre de la lame métallique. En déterminant empiriquement la distance entre le métal et les cathodes, la tension et l'intensité du courant, on peut obtenir une attaque anodique très uniforme (les bords de la lame mince sont protégés par un vernis). De nombreuses publications ont été faites sur ce sujet.

Azam et Bouleau (26) prennent comme cathode un fil métallique (nickel de 1 mm de diamètre) fixé dans un tube de verre (de 4 à 8 mm de diamètre) ouvert aux deux bouts. L'extrémité du fil se trouve en retrait (1 à 5 mm) par rapport à la fin du tube de verre, l'échantillon, sous forme de ruban, est immergé dans l'électrolyte. Récemment, Meieran(27) a mis au point une méthode d'amincissement dans le cas de l'arseniure de gallium. La cathode est un tube en acier inox, le jet d'électrolyte passe à l'intérieur du tube et est envoyé sur l'échantillon servant d'anode. Les bords du Ga As sont protégés par du vernis afin que l'attaque ait lieu au centre de la lame. Un système optique permet de contrôler l'amincissement en cours de manipulation.

Dans tous les cas, les échantillons sont découpés soigneusement avant l'amincissement, ils sont montés ensuite sur une grille support présentant un large trou, ou on les fixe directement sur les

supports d'échantillons du microscope.

Finalement, j'ai adopté une méthode dérivée de celles de Azam, Bouleau (26) et Meïeran (27) en ayant apporté l'amélioration suivante: le support échantillon du Ga Sb pour l'amincissement peut être monté directement dans le microscope. C'est un point important, car à cause du caractère très cassant du semiconducteur, toutes manipulations après l'attaque électrolytique doivent être évitées.

Grâce à cette technique, j'ai pu observer par transmission des dislocations, des défauts d'empilement.

CHAPITRE VII

METHODE EXPERIMENTALE DE PREPARATION

DE COUCHES MINCES DE Ga Sb (36)

VII-1. INTRODUCTION

A cause de son extrême fragilité, il est très difficile d'amincir l'antimoniure de gallium et de le manipuler après amincissement.

Après plusieurs essais, j'ai utilisé la méthode d'amincissement par jet électrolytique, et ai fabriqué un dispositif qui évite toute manipulation de la lame de Ga Sb après amincissement. J'ai pu ainsi obtenir des attaques électrolytiques localisées. Un système optique permet de bien contrôler la fin de l'électrolyse.

VII-2. PRE-AMINCISSEMENT

Je vais décrire, dans ce qui suit, les différentes opérations effectuées pour obtenir des préparations de Ga Sb.

Il est évident que lorsque l'épaisseur des échantillons avant l'électrolyse est très faible ($10\text{ }\mu$ ou moins dans le cas des métaux), les lames minces s'obtiennent beaucoup plus facilement. Il y a donc intérêt à réaliser un pré-amincissement assez poussé.

Un échantillon de 1 mm à 2 mm d'épaisseur est découpé dans un barreau de Ga Sb (5 à 12 mm de diamètre) à l'aide d'une scie diamantée. Les faces sont polies mécaniquement à l'aide de papiers abrasifs et finalement à l'alumine, jusqu'à donner à l'échantillon une épaisseur de 0,3 à 0,4 mm. Après polissage mécanique, les lames de Ga Sb sont attaquées chimiquement dans un bain de composition suivante: acide nitrique fumant 32 %; acide acétique 18 %; acide fluorhydrique 18 %; H_2O 32 %.

La vitesse d'attaque est de l'ordre de 6 à 8 μ /sec. à la température ambiante (22°C). Les lames ainsi obtenues sont brillantes et d'épaisseur de 0,1 mm environ.

VII-3. MONTAGE DE L'ECHANTILLON SUR SON SUPPORT.

Les échantillons pré-amincis sont découpés aux ultrasons en pastilles de diamètre de 4 mm. Cette dimension correspond au dispositif spécial que j'ai adopté sur le porte-objet du microscope.

J'ai, au cours d'essais, mis au point deux sortes de montages (A et B); finalement c'est le système B qui m'a donné les meilleurs résultats.

a) Support-échantillon A (fig. 7-1a)

L'échantillon est collé au moyen d'araldite sur une bague en inox de 3 mm de diamètre. Cet ensemble, après amincissement final, vient directement s'adapter sur le porte-objet du goniomètre, où il est

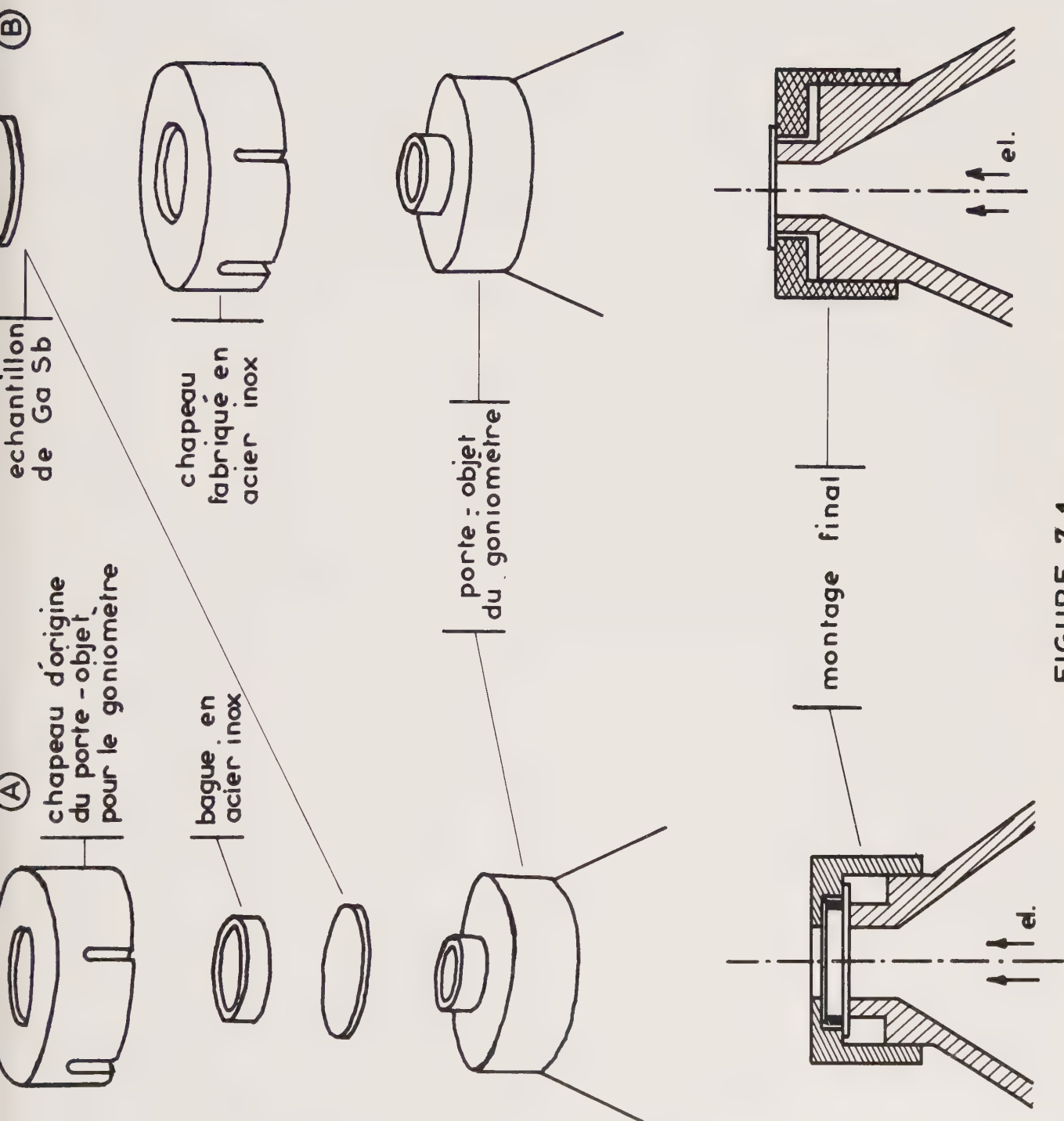


FIGURE 7.1

maintenu par un chapeau. Le moindre effort sur la bague faisait casser la lame de Ga Sb. J'ai finalement abandonné ce procédé au bénéfice de B, plus sûr.

b) Support-échantillon B (fig. 7-1 b)

J'ai fabriqué des chapeaux en acier inox *un peu modifiés par rapport* identiques à ceux *de manière à conserver le niveau focal* originaires du porte-objet du goniomètre. Ces chapeaux en acier servent de support-échantillon; après amincissement, ils s'adaptent directement sur le goniomètre. Les pastilles de Ga Sb sont aussi collées par de l'araldite.

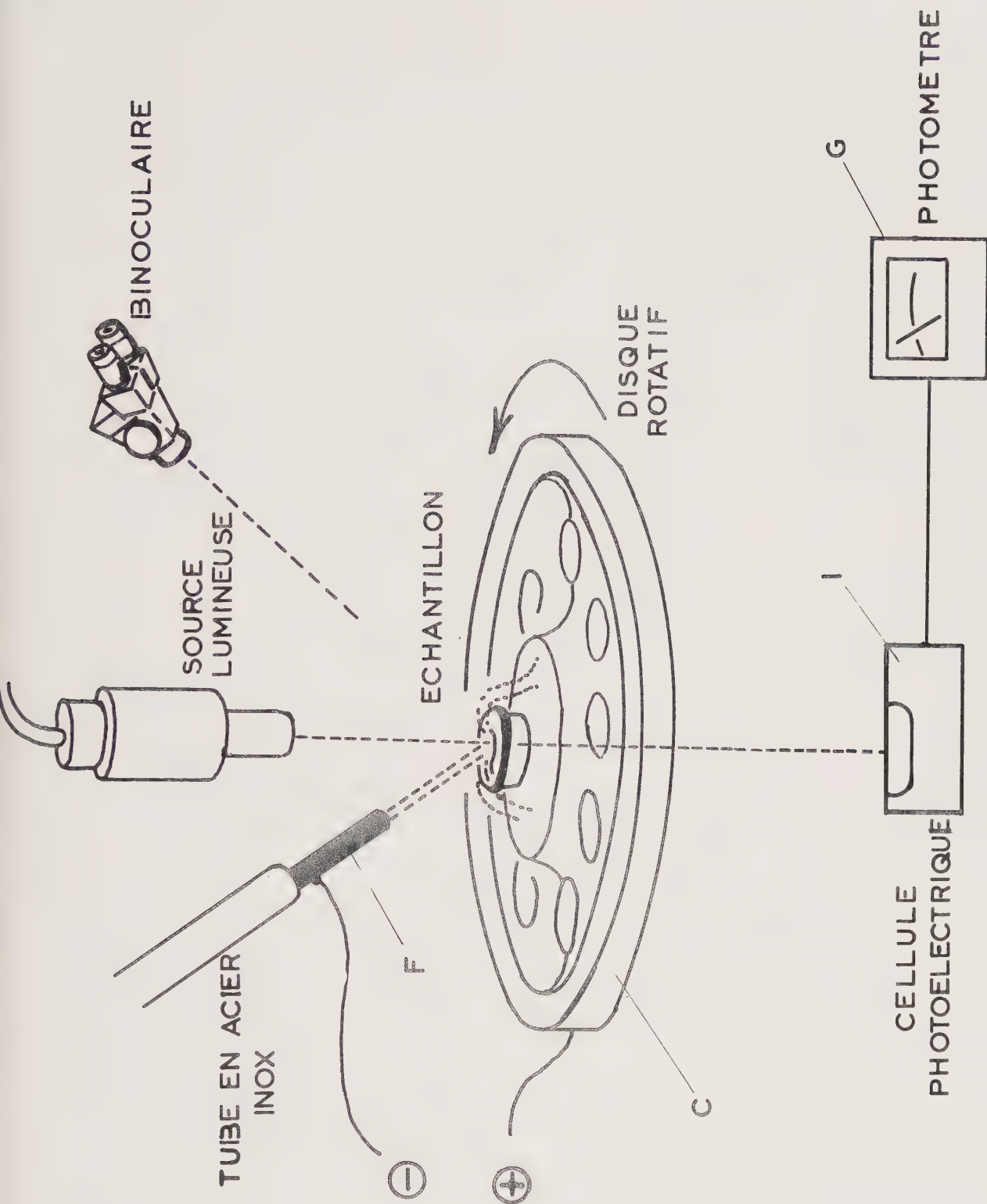
Remarque.

Il faut tout de même lors du montage sur le porte-objet du goniomètre, ainsi que lors de la mise en place de l'ensemble dans le microscope éviter les heurts, les bords de la lame mince pouvant casser.

VII-4. ELECTROLYSE

Après plusieurs essais, j'ai retenu l'électrolyte de Jacquet (28) dont la composition est la suivante: acide perchlorique 20%; acide acétique glacial 80%. Avec ce bain, j'ai obtenu des faces brillantes; examinées par réplique elles ne révèlent aucune structure particulière superficielle.

La vitesse d'attaque est de 8 à 10 μ /min. pour une tension de 6 à 15 volts (densité de courant 80 à 150 mA/cm²). Il n'a pas été possible de mettre en évidence de différence dans l'attaque si l'on modifie la composition du bain jusqu'à 25% d'acide perchlorique, par contre pour une densité de courant de 200 mA/cm² les surfaces attaquées



SCHEMA D'APPAREILLAGE D'ELECTROLYSE

FIGURE 7.2

deviennent ternes. L'électrolyse se fait dans de bonnes conditions lorsque l'on remarque, au début un film lisse d'oxyde brun ou blanc à la surface du Ga Sb. Cet oxyde se détache facilement au cours de l'électrolyse, ou par lavage sous jet d'eau.

Mon appareillage se compose d'une cellule électrolytique, d'une alimentation et d'un système optique (fig. 7-2).

Le support échantillon est monté sur un disque C (anode), la rotation de l'ensemble assure l'uniformité de l'attaque. L'électrolyte du récipient D, au moyen d'une pompe est envoyé en jet continu (diamètre 2 mm environ) sur l'échantillon; le tuyau F en acier inox sert de cathode.

En plus de l'observation visuelle avec une binoculaire, j'ai adjoint une cellule photo sensible I qui donne une indication sur le galvanomètre G dès qu'un trou est percé dans la lame en cours d'amin-

-cissement.

Remarque:

Les plaquettes de Ga Sb sont en général taillées parallèlement au plan cristallin (111); je n'ai pas observé de différence, en ce qui concerne l'amincissement, pour les autres orientations.

CHAPITRE VIII

RESULTATS D'EXAMEN DU Ga Sb PAR TRANSMISSION

Dans ce chapitre, je vais présenter les principales images obtenues par transmission électronique à travers des lames minces d'antimoniure de gallium. L'examen a toujours été réalisé avec un microscope JEM 6 A, à 100 KV.

Avant de faire cette présentation, je vais rappeler les différents types de dislocations que l'on peut rencontrer dans le Ga Sb, qui a la structure cubique de la zinc blende Zn S .

VIII-1. DISLOCATIONS DANS LE Ga Sb.

VIII-1-1. Généralités.

Hornstra (29) a envisagé géométriquement toutes les dislocations possibles que l'on peut rencontrer dans les cristaux de structure diamant. Les arrangements d'atomes étant très solides dans les cristaux covalents on estime que les dislocations ont des formes de noyaux. Holt (30) a appliqué cette méthode à la structure type blende. Frank et Nicholas (31) avaient déjà donné les directions possibles du vecteur de Burgers. Tous ces résultats ont été vérifiés expérimentalement par différentes méthodes.

- figures d'attaques chimiques
- clivage
- transmission électronique.

De plus, il faut noter que dans les structures de la blende certaines dislocations présentent des anisotropies par exemple les dislocations α et β suivant que la dislocation est due à une ligne d'atomes du groupe III ou à une ligne d'atomes du groupe V. Cette anisotropie ferait que ses dislocations se comportent comme des donneurs ou des accepteurs. On rencontre plusieurs types de dislocations, dont les principales ont pour plan de glissement un plan $\{111\}$:

- a- Les dislocations à 60° où le vecteur unité $\vec{a}$ de la ligne de dislocations et le vecteur de Burgess $\vec{b}$ forment un angle de 60° ou 120° . Sur la figure 8-1, je schématise en **A**, le cristal parfait et les directions de a suivant $\langle 110 \rangle$ et le vecteur $\vec{b} = \frac{1}{2} \langle 101 \rangle$, et en $\vec{b}$ le résultat obtenu après glissement.
- b- Les dislocations à 30° (cf. figure 8-2) où l'on a $\vec{b} = \frac{1}{2} \langle 101 \rangle$ et la ligne de dislocations définie par son vecteur $\vec{a} = \langle 112 \rangle$ ou
- c- Les dislocations coin (cf. figure 8-3) qui sont de la même famille que les dislocations à 30° , mais où l'angle $(\vec{b}, \vec{a})$ vaut $30^\circ + 60^\circ = 90^\circ$, c'est-à-dire que le vecteur de Burgers et la ligne de dislocations sont perpendiculaires.

VIII-1-2. Mise en évidence de dislocations.

a- Dislocations créées à la naissance du cristal.

Les échantillons de Ga Sb examinés sont presque exempts de dislocations, j'ai pu cependant mettre en évidence plusieurs lignes de dislocations. Je donne en 8-4 une image obtenue, en 8-5 le diagramme de diffraction électronique et en 8-6, les directions cristallographiques

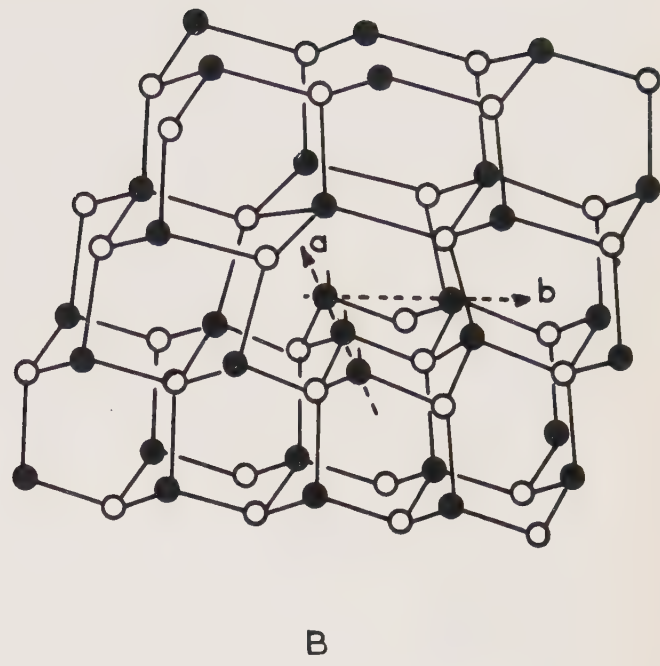
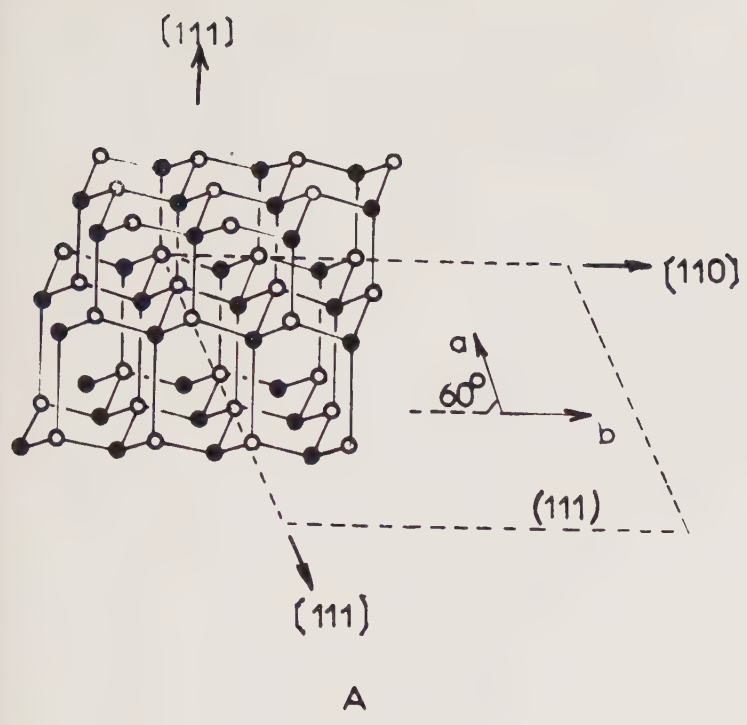


FIGURE 8.1

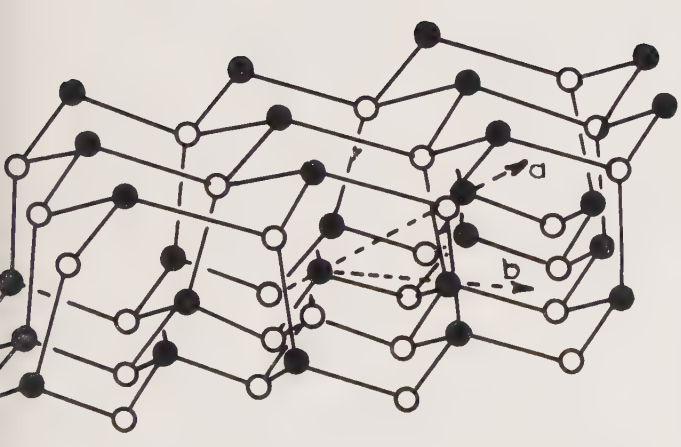


FIGURE 8.2

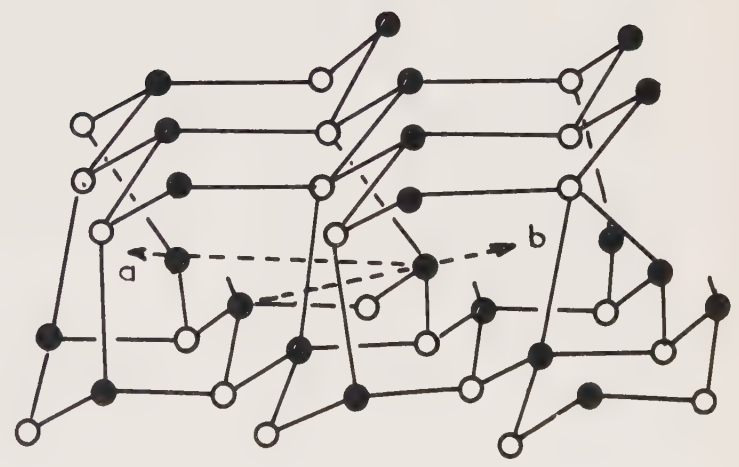


FIGURE 8.3

correspondant à 8-4 déduites de 8-5 en tenant compte de la rotation lors de l'examen en microscopie électronique.

On peut se rendre compte que les lignes de dislocations sont en majorité parallèles aux directions $\langle 110 \rangle$ et $\langle 112 \rangle$, c'est-à-dire qu'elles sont du type dislocations à 30° et à 60° .

Les "dislocations à 60° " sont déterminées par les 3 directions $\langle 110 \rangle$ qui convergent au point C de 8-4. Lorsqu'un changement se produit suivant une direction $\langle 112 \rangle$ il semble qu'une dislocation à 30° prend naissance. On peut aussi observer un déplacement de la ligne de dislocations suivant une direction parallèle à l'axe $\langle 110 \rangle$. Par la lettre A sur la figure 8-4 j'ai noté l'oscillation de contraste existant, ainsi que la ligne de dislocations pointillée. Celle-ci se termine à sa partie inférieure par une boucle compliquée.

Cette dislocation que j'ai étudiée était stable sous un bombardement électronique assez élevé.

b- Dislocations créées par déformation.

Pour créer des dislocations dans les échantillons d'antimoniure de gallium, j'ai été amené à soumettre le Ga Sb massif à une pression localisée à une température de 400° à 500°C pendant une heure. Les photographies 8-7 a, b, c, d, montrent de telles dislocations, qui se présentent en grand nombre et sous des formes multiples.

La photographie 8-8 donne un exemple d'une ligne dislocation dissociée due à la présence d'une dislocation parfaite de vecteur de Burgers $\vec{b}$ et de deux dislocations imparfaites de vecteur de Burgers $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$ tels que $\vec{b} = \vec{b}_1 + \vec{b}_2$ (32).



FIGURE 8.4



FIGURE 8.5

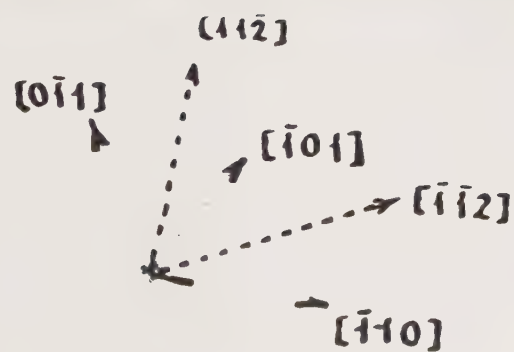
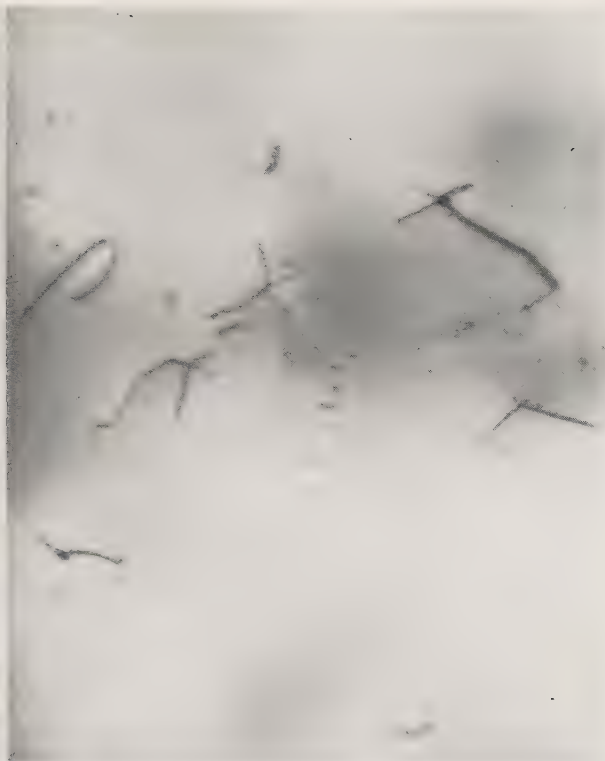


FIGURE 8.6



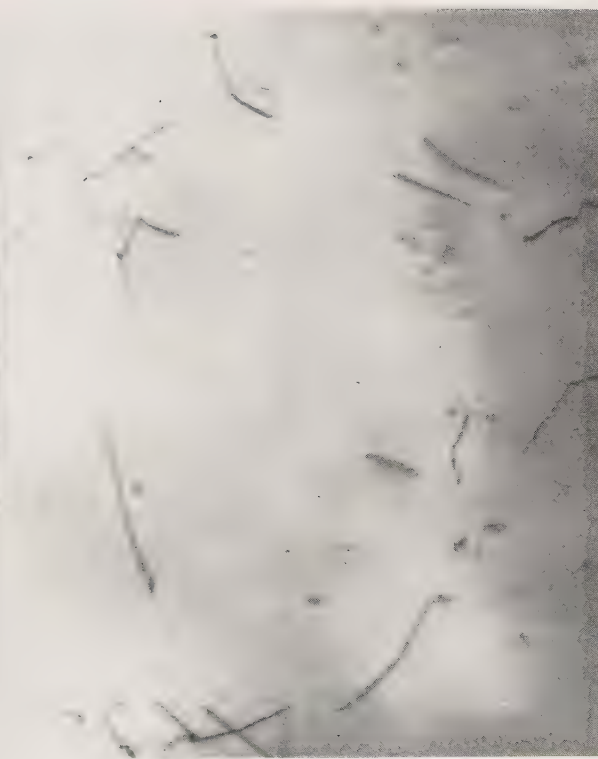
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURE : 8.7

10 μ



FIGURE : 8_8

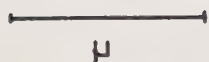


FIGURE : 8_9



FIGURE : 8_10



FIGURE : 8_11

VIII-2. PRECIPITES DANS LE Ga Sb.

On sait que deux solides ne sont pas, en général, miscibles en toutes proportions. Plus précisément, la solubilité d'un corps B dans un corps A dépend des conditions extérieures et est décrite à l'aide d'un diagramme d'équilibre, ou courbe de solubilité.

Lorsque la concentration en soluté dépasse la concentration d'équilibre, il y a précipitation, les atomes d'un soluté se rassemblent en amas de formes diverses.

Lorsque ces précipités exercent des contraintes sur le solvant A, une étude détaillée du contraste au voisinage du précipité montre (33) que des lignes de non contraste apparaissent, et, en général, sont perpendiculaires à l'un des axes de l'ellipsoïde des contraintes.

J'ai pu mettre en évidence des figures de précipités en utilisant pour fabriquer mes lames amincies un cristal de Ga Sb, tiré par le procédé Czochralski, dans des conditions telles qu'à la surface du bain de tirage, on distinguait, à l'oeil, des impuretés qui surnageaient. La nature de ces impuretés n'a pu être définie avec précision, mais il y a de fortes chances pour que ce soit de l'oxyde de gallium.

Sur la photographie 8-9, on peut se rendre compte que les lignes de non contraste sont, en majorité, parallèles aux directions $\langle 110 \rangle$, ce qui montrent que les directions des axes de l'ellipsoïde des contraintes sont des axes $\langle 112 \rangle$.

Remarques: On peut obtenir des figures identiques à celles données en 8-9, à partir de vacances dans le réseau de Ga Sb, aussi il ne m'est pas possible de choisir entre précipités ou vacances.

VIII-3. DIRECTION FACILE DE CASSURE DU Ga Sb.

Le plan de clivage des cristaux de structure type diamant (Si-Ge..) est un plan $\{111\}$, par contre pour (Ga Sb, Ga As,...), cristaux de structure de type blende, le plan facile de clivage est un plan $\{110\}$. Cette différence peut s'expliquer de la manière suivante: les plans $\{111\}$ sont constitués par des atomes du groupe III ou du groupe V, donc il peut exister une attraction électrostatique entre ces deux groupes de plans. Par contre les plans $\{110\}$ comprennent à la fois le même nombre d'atomes du groupe III et du groupe V, aussi, dans ce plan, en moyenne la force électrostatique sera nulle.

Pfisler (34) et Wolff (35) ont trouvé que l'antimoniure de gallium montre une faible ionicité entre le gallium et l'antimoine; c'est pour cette raison que dans le cas du Ga Sb nous avons deux directions de clivage les plans (110) et (111). L'antimoniure de gallium aura un comportement entre la structure blende et la structure diamant.

Sur une lame amincie de Ga Sb, qui s'est brisée au cours du montage, dont je donne la photographie en 8-10, on peut distinguer, l'axe $\langle 111 \rangle$ étant perpendiculaire au plan de figure, les lignes de cassures ayant les directions $\langle 110 \rangle$.

On ne peut déterminer les plans de clivages des autres faces du cristal, mais on peut choisir, passant les lignes de cassures

- soit des plans (112) perpendiculaires au plan de figures
- soit des plans (111) faisant un angle de $19^{\circ}28'$ par rapport aux précédents plans (112)
- soit des plans (110) faisant un angle de $30^{\circ}1'$ par rapport aux plans (112).

Dans les deux derniers cas, compatibles avec les résultats de Pfisler et Wolff, l'épaisseur de la lame ne permet pas de les mettre en évidence par contraste.

Sur la figure 8-11, je donne un exemple de ligne de cassures, montrant une accumulation de dislocations le long de cette ligne.

VIII-4. AUTRES ASPECTS OBSERVES.

Je donne ici, purement à titre d'exemples, deux aspects classiques des images obtenues par transmission en microscopie électronique à travers des lames amincies de Ga Sb.

Sur la figure 8-12 a, on peut distinguer à la fois des contours d'extinction d'égaux épaisseurs (franges serrées) et d'égaux inclinaisons (lignes sombres isolées). Un examen en diffraction électronique montre (cf. figure 8-12 b) que les points de diffraction de Bragg sont reliés par des lignes claires, ce qui est un indice de l'existence de défauts d'empilements. On peut même préciser que le plan de la figure 8-12 a est un plan (112) et que les directions des glissements faciles de ces défauts d'empilements sont les directions $\langle 111 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$.

Enfin, je donne un exemple de moiré obtenu (cf. figure 8-13) après avoir concassé du Ga Sb dans un mortier, et choisi un échantillon très mince.



a.b

FIGURE : 8_12

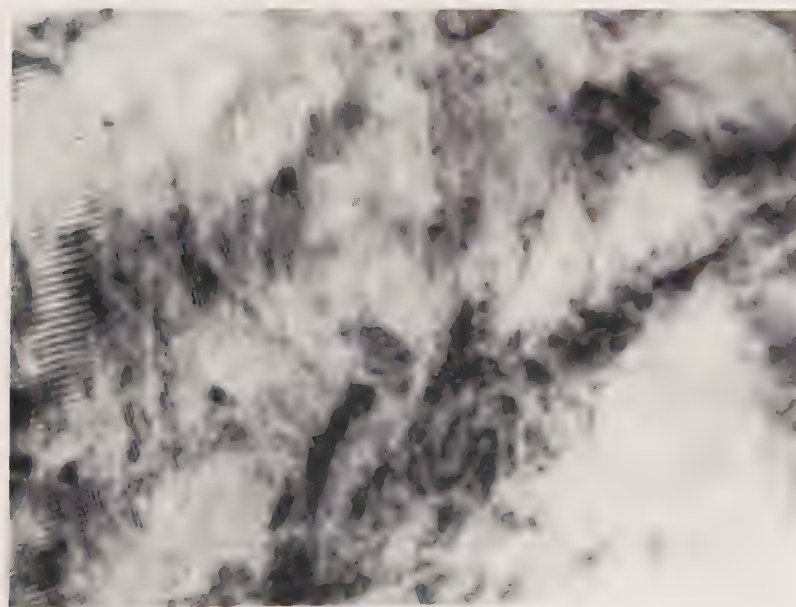
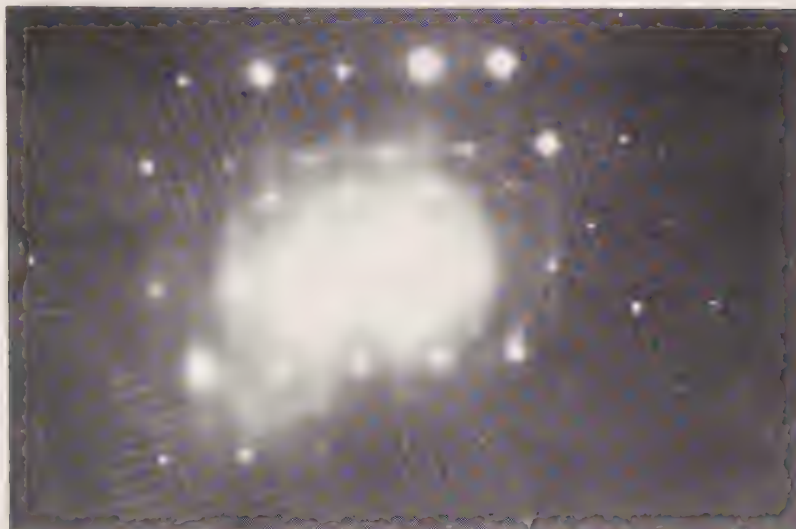


FIGURE : 8_13

0.5 μ

C O N C L U S I O N

Ce travail comporte donc deux parties distinctes.

I- La première partie est consacrée à des études de surface du bromure de potassium réalisées par la technique de décoration à l'or.

J'ai tout d'abord explicité avec soins, les principes de cette méthode qui consiste en une vaporisation d'or sous vide avant de faire la réplique au carbone.

Puis j'ai donné les principaux résultats obtenus lors de l'examen de faces de bromure de potassium clivées, soit à l'air, soit sous vide. J'ai retrouvé les différences essentielles obtenues par Bassett et Trillat sur des faces clivées de Cl Na .

J'ai étudié les figures d'attaques thermiques sur les faces de clivage et j'ai donné une interprétation cohérente des résultats obtenus.

Enfin, j'ai étudié les figures de croissance cristallines du bromure de potassium sur Na Cl .

II - La deuxième partie est consacrée à l'examen par transmission directe de monocristaux de Ga Sb.

J'ai tout d'abord fait le point des différentes méthodes d'amin-cissement de lames cristallines en vue de leur observation par transmission électronique.

J'ai précisé avec soin la méthode d'amincissement électro-lytique que j'ai utilisée.

Enfin, je décris les résultats des examens des lames amincies de Ga Sb que j'ai réalisées. J'ai donné des exemples de dislocations créées lors du tirage du cristal et de dislocations obtenues en effectuant une contrainte extérieure sur le cristal.

J'ai donné aussi quelques exemples de précipités (ou vacances) dans le Ga Sb montrant une ligne de non contraste perpendiculaire à la direction privilégiée des contraintes locales. Puis, j'ai étudié les lignes de cassures faciles et les plans de clivage dans le Ga Sb. Dans la majorité de ces exemples, j'ai précisé en général les directions cristallographiques privilégiées.

BIBLIOGRAPHIE

Première partie

- (1) MÜLLER E. W. ; IV° Congrès International de Microscopie Electronique, Berlin 1959 (Springer éd. 1960), 1, 176-231
- (2) BASSETT G. A. ; Phil. Mag. , 3, 1042 (1958)
- (3) SELLA C. , P. CONJEAUD et J. J. TRILLAT; IV° Congrès International de Microscopie Electronique, Berlin 1959 (Springer éd. 1960)
- (4) HUCHE M. et A. OBERLIN; C.R. Acad. Sci. 252, 3081 (1961); J. Microscopie 2, 165 (1963)
- (5) JAUNET J. et C. SELLA; Proc. 3rd European Reg. Conf. on Electron Microscopy, Prague 381 (1964)
- (6) SELLA C. et J. J. TRILLAT; Proc. Conf. on Single Crystal Films, Pennsylvania 1963 (Pergamon Press 1964)
- (7) ALLPRESS J. G. et J. V. SANDERS; Phil. Mag. 9, 645 (1964)
- (8) MEHL W. et M. C. COUTTS; J. Appl. Phys. 34, 2120 (1963)
- (9) DISTLER G. I. , PARYNSINA S. A. et Y. M. GWERASSINOV; Proc. 3rd European Reg. Conf. on Electron Microscopy, Prague 307 (1964)
- (10) WASHBURN J. ; Electron Microscopy and Strength of Crystals, (Interscience pub. 1963 éd. G. Thomas et J. Washburn) 301 (1963)
- (11) BETGHE H. et W. KELLER; Z. Naturforsch 15a, 271 (1960); proc. European Reg. Conf. on Electron Microscopy, Delft 1960, 1 , 266 (1961)
- (12) NAGATANI T. et J. BOUGNOT; C.R. Acad. Sci. ^{262 N°17 B 1152 (1966)} ~~(à paraître)~~
- (13) FRANK F. C. ; Phil. Mag. , 42, 1014 (1951)
- (14) JAUNET J. et C. SELLA; Bull. Soc. Franç. Miner. Crist. LXXXVII, 393 (1964)
- (15) VERMA A. R. ; Phil. Mag. , 42, 1005 (1951)

.../...

Deuxième partie

- (16) HIRSCH P.B., R.W. HORNE et M.J. WHELAN; Phil. Mag.
8 1, 677 (1956)
- (17) HIRSCH P.B., A. HOWIE et M.J. WHELAN; Phil. Trans. Roy. Soc.
A 252, 499 (1960)
- (18) HIRSCH P.B., A. HOWIE et M.J. WHELAN; Proc. 4 th Intern. Conf.
on Electron Microscopy, Berlin 1958, 1, 527 (1960)
- (19) BOLLEMAN W.; Phys. Rev. 103, 1588 (1956)
- (20) HEIDENREICH R.D.; J. Appl. Phys. 20, 993 (1949)
- (21) CASTAING R.; Proc. 3 rd. Intern. Conf. on Electron Microscopy
London 1954, p. 379 (1956)
- (22) TAKAHASHI N. et K. ASHINUMA; J. Inst. Metals 87, 19 (1958)
- (23) TAKAHASHI N. et K. ASHINUMA; J. Electron Microscopy (Japan)
7, 37 (1959)
- (24) TAKAHASHI N.; J. Appl. Phys. 31, 1287 (1960)
- (25) KELLY P.M. et J. NUTTING; J. Inst. Metals, 87, 385 (1959)
- (26) AZAM N. et M. BOULEAU; note de C.E.A., n° 298 (1960)
- (27) MEIERAN E.S.; J. Appl. Phys., 36, 2544 (1965)
- (28) JAQUET P.A.; Inst. of Metals, Metallurgical Reviews, 1 II-156 (1956)
- (29) HORNSTRA J.; J. Phys. Chem. Solids, 5, 129 (1958)
- (30) HOLT D. B.; J. Phys. Chem. Solids, 23, 1353 (1962)
- (31) FRANK F.C. et J.F. NICHOLAS; Phil. Mag. 44, 1213 (1953)
- (32) SAADA G.; Microscopie électronique des lames minces cristallines,
(Masson et Cie, Paris) 131 (1966)
- (33) SAADA G.; idem, 171 (1966)
- (34) PFISLER H. Z.; Naturforsch 10a, 79 (1955)
- (35) WOLFF G.A., L. TOMAN, N.J. FIELD et J.C. CLARK;
Semiconductors and Phosphors (Brannschweig) 463 (1958)
- (36) NAGATANI T., Communication au colloque de la Société Française
de Microscopie Electronique, Bordeaux (23,24,25 mai 1966)

OUVRAGES DE BASE CONSULTÉS

HEIDENREICH R.D. , Fundamentals of transmission electron microscopy ,
Interscience publishers, 1964

THOMAS G. , Transmission Electron Microscopy of Metals ,
John Wiley and Sons, Inc. , 1962

AMELINCKX S. , The direct observation of dislocations ,
Academic Press, 1964

HILSUM C. and ROSE-innes A.C. , Semiconducting III-V compounds ,
Pergamon Press, 1961

GORYUNOVA N.A. , The chemistry of diamond-like semiconductors ,
Chapman & Hall, 1965

MADELUNG O. , Physics of III-V compounds ,
John Wiley & Sons, 1964

SAADA G. , Microscopie électronique des lames minces cristallines ,
Masson et Cie, Paris, 1966

TABLE DE MATIERES

	<u>pages</u>
Chapitre 1 - Introduction	4
<u>Première partie: ETUDE DE SURFACES DE CRISTAUX IONIQUES PAR LA TECHNIQUE DE DECORATION</u>	6
Chapitre II - La méthode de décoration de surface	6
II-1 : Généralités	6
II-2 : Description de la méthode de décoration de surface	8
Chapitre III : EXAMEN DE FACES CLIVEES	11
III-1 : Systèmes de glissement et clivage d'halogénures alcalins	11
III-2 : Aspect général des figures observées	14
III-3 : Evaluation des marches atomiques	15
Chapitre IV ; EFFETS DE L'ATTAQUE THERMIQUE SUR DES FACES DE CLIVAGE	20
IV-1 : Figures d'attaque thermique légère sur K Br	20
IV-2 : Interprétations	22
IV-3 : Estimation quantitative de l'attaque thermique par les figures de décoration	25
IV-4 : Figures de fortes attaques thermiques obtenues par décoration sur le K Br	28
Chapitre V : DECORATION DE CROISSANCE CRISTALLINE DE K Br sur Na Cl	30
V-1 : Introduction	30
V-2 : Conditions expérimentales	31
V-3 : Résultats obtenus	31

Deuxième partie: EXAMEN DE Ga Sb PAR TRANSMISSION ELECTRONIQUE

Chapitre VI	: GENERALITES SUR LES METHODES D'AMINCISSEMENT EN VUE DE L'OBSERVATION PAR TRANSMISSION	37
VI-1	: Introduction	37
VI-2	: Historique des techniques d'amincissement des lames minces cristallines	38
Chapitre VII	: METHODE EXPERIMENTALE DE PREPARATION DE COUCHES MINCES DE Ga Sb	42
VII-1	: Introduction	42
VII-2	: Pré-amincissement	42
VII-3	: Montage de l'échantillon sur son support	43
VII-4	: Electrolyse	45
Chapitre VIII	: RESULTATS D'EXAMEN DU Ga Sb PAR TRANSMISSION	48
VIII-1	: Dislocations dans le Ga Sb	48
VIII-2	: Précipités dans le Ga Sb	55
VIII-3	: Direction facile de cassure du Ga Sb	56
VIII-4	: Autres aspects observés	57
CONCLUSION		59
BIBLIOGRAPHIE		61
TABLE DE MATIERES		64

<u>Deuxième partie: EXAMEN DE Ga Sb PAR TRANSMISSION ELECTRONIQUE</u>	
Chapitre VI	: GENERALITES SUR LES METHODES D'AMINCISSEMENT EN VUE DE L'OBSERVATION PAR TRANSMISSION 37
VI-1	: Introduction 37
VI-2	: Historique des techniques d'amincissement des lames minces cristallines 38
Chapitre VII	: METHODE EXPERIMENTALE DE PREPARATION DE COUCHES MINCES DE Ga Sb 42
VII-1	: Introduction 42
VII-2	: Pré-amincissement 42
VII-3	: Montage de l'échantillon sur son support 43
VII-4	: Electrolyse 45
Chapitre VIII	: RESULTATS D'EXAMEN DU Ga Sb PAR TRANSMISSION 48
VIII-1	: Dislocations dans le Ga Sb 48
VIII-2	: Précipités dans le Ga Sb 55
VIII-3	: Direction facile de cassure du Ga Sb 56
VIII-4	: Autres aspects observés 57
CONCLUSION 59	
BIBLIOGRAPHIE 61	
TABLE DE MATIERES 64	

Vu et permis d'imprimer
MONTPELLIER, le

Le Recteur de l'Académie
de MONTPELLIER,

Vu et approuvé

MONTPELLIER, le

Le Doyen de la Faculté
des Sciences ,

